

# **ALMA MATER STUDIORUM – UNIVERSITÀ DI BOLOGNA**

---

**SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA**

*DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE – DIN*

*CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA GESTIONALE*

**TESI DI LAUREA**

in

Macchine L

## **ANALISI DI SISTEMI DI PRODUZIONE DELL'IDROGENO MEDIANTE ELETTROLISI**

**CANDIDATO**

Elena Malagoli

**RELATORE**

Chiar.mo Prof. Michele Bianchi

**CORRELATORE**

Ing. Francesco Melino

Anno Accademico 2015/2016

Sessione I



# INDICE

<b>INTRODUZIONE</b>	p. 7
<b>CAPITOLO 1</b>	p. 11
<b>PRODUZIONE DI ENERGIA RINNOVABILE NON PROGRAMMABILE</b>	
1.1 Energia Idroelettrica	p. 14
1.2 Energia Eolica	p. 17
1.3 Energia Solare	p. 19
1.3.1 Impianti Solari Fotovoltaici	p. 20
1.3.2 Impianti Solari Termodinamici	p. 24
<b>CAPITOLO 2</b>	p. 29
<b>SISTEMI DI ACCUMULO</b>	
2.1 Vantaggi Economici e Tecnici dell'Accumulo di Energia	p. 30
2.1.1 Trasferimento di Energia	p. 30
2.1.2 Risparmio di Rete	p. 31
2.2 Tipologie di Sistemi di Accumulo	p. 32
2.2.1 Accumulo di Energia Elettrica	p. 34
2.2.1.1 SMES	p. 34
2.2.1.2 Condensatori e Supercondensatori	p. 37
2.2.2 Accumulo di Energia Meccanica	p. 40
2.2.2.1 Pompaggio Idraulico	p. 40
2.2.2.2 Accumulo con Aria Compressa	p. 43
2.2.2.3 Volani	p. 46
2.2.3 Accumulo di Energia Chimica	p. 49
2.2.3.1 Batterie	p. 49
2.2.3.1.1 Batterie al Piombo	p. 50
2.2.3.1.2 Batterie al Nichel-Cadmio	p. 52
2.2.3.1.3 Batterie al Solfuro di Sodio	p. 53
2.2.3.1.4 Batterie al Cloruro di Sodio Nichel	p. 55

2.2.3.1.5 Batterie al Litio	p. 56
2.2.3.2 Celle a Combustibile	p. 59
2.2.3.2.1 Celle a Combustibile a Idrogeno	p. 61
2.2.3.2.1 Celle a Combustibile ad Ossido Solido	p. 63
2.2.3.3 Flow Battery	p. 65
2.2.3.4 Solar Fuel	p. 66
2.2.4 Accumulo di Energia Termica	p. 68
2.2.4.1 Sistemi di Accumulo a Calore Sensibile	p. 68
2.2.4.2 Sistemi di Accumulo a Calore Latente	p. 69
2.2.5 Accumulo di Idrogeno	p. 70
2.2.6 Power to Gas	p. 75
<b>CAPITOLO 3</b>	p. 79
<b>FISICA E STATO DELL'ARTE DEGLI ELETTROLIZZATORI</b>	
3.1 L'Elettrolisi dell'Acqua e la Cella Elettrolitica: Caratteristiche Generali	p. 79
3.2 Tipologie di Elettrolizzatori	p. 82
3.2.1 Elettrolisi Alcalina	p. 84
3.2.2 Elettrolisi ad Ossidi Solidi (SOEC)	p. 86
3.2.3 Elettrolisi a Polimeri Solidi (PEM)	p. 87
3.2.4 Elettrolisi ad Alta Temperatura (HTE)	p. 91
3.2.5 Elettrolisi dell'Acido Bromidrico	p. 93
3.3 Modello Elettrochimico e Termodinamico	p. 95
<b>CAPITOLO 4</b>	p. 103
<b>ANALISI DELLE PRESTAZIONI DEGLI ELETTROLIZZATORI PRESENTI SUL MERCATO</b>	
4.1 Elettrolizzatori Alcalini sul Mercato	p. 104
4.2 Elettrolizzatori PEM sul Mercato	p. 107
4.3 Confronto delle Prestazioni degli Elettrolizzatori PEM e Alcalini presenti sul Mercato	p. 110

<b>CAPITOLO 5</b>	p. 115
DETERMINAZIONE DI UN MODELLO FISICO E MATEMATICO	
5.1 Ipotesi del Modello	p. 116
5.2 Determinazione del Modello Fisico e Matematico	p. 121
 <b>CAPITOLO 6</b>	 p. 137
CONFRONTO DEL MODELLO CON GLI ELETTROLIZZATORI PEM PRESENTI SUL MERCATO	
6.1 Confronto del Rendimento Globale dell'Elettrolizzatore del Modello con gli Elettrolizzatori PEM presenti sul Mercato	p. 138
6.2 Applicazione del Modello sugli Elettrolizzatori presenti sul Mercato di tipo PEM	p. 140
 <b>CONCLUSIONI</b>	 p. 147
 <b>BIBLIOGRAFIA</b>	 p. 149



# INTRODUZIONE

L'energia elettrica rappresenta una forma di energia indispensabile al funzionamento ed al sostentamento dell'attuale sistema economico-produttivo mondiale.

Attualmente la maggior parte dell'energia elettrica viene prodotta a partire da fonti fossili, quali carbone, petrolio e gas naturali. Tuttavia queste fonti di energia presentano una serie di problematiche legate all'impatto che provocano sull'ambiente e alla loro reperibilità che sta via via esaurendosi.

Alla luce di queste problematiche si ha la necessità di creare nuovi sistemi in grado di generare energia elettrica da fonti diverse da quelle fossili.

Ad oggi con la costante crescita della domanda di energia elettrica la soluzione migliore alle fonti fossili sono le fonti di energia alternativa, definite rinnovabili in quanto inesauribili e perlopiù dall'impatto climatico molto contenuto, se non addirittura nullo. I principali sistemi di fonti di energia alternativa sono dati dall'eolico, il solare, idroelettrico e dalle biomasse e sono raggruppabili principalmente in due categorie: programmabile e non programmabile.

Questo elaborato di tesi si concentra principalmente sui sistemi di produzione di energia rinnovabile non programmabile e i loro componenti.

La non programmabilità di queste risorse (eolico e solare soprattutto) è data dalla difficoltà di prevederne l'erogazione dell'energia in un arco temporale definito, e la possibilità che tale erogazione sia ben accordata con le richieste di consumo e utilizzo di tale energia.

Come vedremo nei capitoli di questo elaborato di tesi l'introduzione delle rinnovabili nel mix produttivo sta creando dei grandi cambiamenti nella gestione della rete elettrica: in quanto si sta passando da una rete prevalentemente centralizzata ad una rete sempre più decentralizzata. Infatti l'ampia fluttuazione che caratterizza l'erogazione delle fonti non programmabili rende sempre più difficile e oneroso il raggiungimento dell'equilibrio nella rete fra potenza erogata e potenza richiesta: in pratica per ovviare ad una fluttuazione maggiore viene richiesta una potenza installata maggiore del necessario. Da qui la necessità che l'energia prodotta da fonti non programmabili sia

consumata quanto più possibile in loco e non immesse nella rete. Per migliorare l'equilibrio delle potenze in rete e per rendere possibile il consumo in loco delle energie rinnovabili si rendono necessari dei dispositivi in grado di disaccoppiare la produzione dell'energia dal suo consumo.

Il compito di questi dispositivi, definiti sistemi di accumulo, è di immagazzinare l'energia prodotta, attraverso svariati sistemi di stoccaggio, e di rilasciarlo in funzione della richiesta dei consumatori.

In linea con gli obiettivi del Laboratorio di Microreti di Generazione e Accumulo di Ravenna questa trattazione si occuperà principalmente di analizzare i sistemi di produzione di idrogeno mediante elettrolisi e della creazione di un modello in grado di analizzare le prestazioni di un elettrolizzatore di tipo PEM, sulla base di un'analisi black box.

Nel primo capitolo viene presentata una panoramica generale sulle risorse rinnovabili non programmabili, con un particolare riguardo per l'eolico e il solare, unito ad una breve spiegazione dell'evoluzione delle reti elettriche e delle problematiche ad essa associate.

Nel secondo capitolo viene fatta una descrizione dettagliata dei diversi sistemi di accumulo esistenti, mettendone a confronto le caratteristiche salienti e i relativi svantaggi e vantaggi, approfondendo l'analisi sull'accumulo di idrogeno, in quanto argomento di questo elaborato di tesi.

Nel terzo capitolo invece, viene fatta un'analisi approfondita sulla fisica e sullo stato dell'arte degli elettrolizzatori.

Nel quarto capitolo si procede con una ricerca dei vari elettrolizzatori presenti sul mercato, distinguendoli in alcalini e PEM, con una conseguente analisi sulle loro prestazioni in base ai dati forniti dalle schede tecniche delle aziende produttrici.

Nel quinto capitolo, in linea con gli obiettivi del Laboratorio di Microreti di Generazione ed Accumulo di Ravenna viene effettuata una ricerca più approfondita sugli elettrolizzatori di tipo PEM al fine di ricavarne un modello idoneo ad un'analisi black box applicabile anche agli elettrolizzatori commerciali analizzati nel capitolo 4.



Infine nel sesto capitolo viene applicato il modello agli elettrolizzatori commerciali di tipo PEM ed infine viene fatta un'analisi di sensibilità per determinare la validità del modello. Di conseguenza si procederà con la validazione del modello, analizzandone il comportamento e confrontandone i risultati con le esperienze ricavate tramite lo studio delle schede tecniche degli elettrolizzatori presenti sul mercato e dalle esperienze ricavate dalla bibliografia.



# CAPITOLO 1

## **PRODUZIONE DI ENERGIA RINNOVABILE NON PROGRAMMABILE**

L'energia elettrica è un bene invisibile, onnipresente che è prontamente disponibile ai più bassi costi possibili nella maggior parte dei casi. Ad oggi essa costituisce il 12% di tutta l'energia posseduta dall'umanità, ed è una proporzione destinata a crescere nei prossimi anni (35% è previsto per il 2025) alla luce di un contesto in cui stanno diminuendo gli usi dei combustibili fossili e crescendo sempre più quelli delle energie rinnovabili, con una grande attenzione al rispetto dell'ambiente.

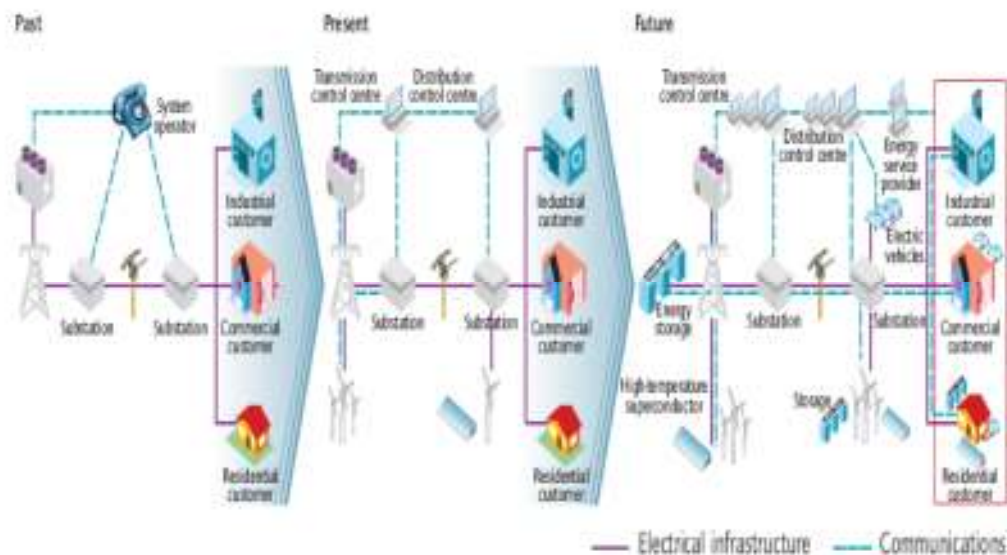
Al momento la produzione di elettricità è altamente centralizzata e spesso si hanno grandi distanze tra la sede di produzione e le utenze. Il livello di carico è inizialmente basato su una previsione giornaliera e stagionale, ma viene anche considerato il contributo di impianti idraulici e termici che si attivano nel momento di cui la produzione non è sufficiente. Infatti questi impianti usano anche l'energia stoccata.

La tendenza alla delocalizzazione della produzione dell'energia elettrica e l'introduzione di risorse non programmabili (risorse rinnovabili: energia solare, turbine eoliche ecc.) hanno aumentato le difficoltà di stabilizzazione della rete elettrica.

Alla luce dell'esaurimento delle fonti fossili si sta andando verso la trasformazione dell'intero settore energetico, nella direzione di una sostenibilità ambientale, in particolare in rapporto alla riduzione delle emissioni climalteranti (GHG), soprattutto con CO<sub>2</sub>, con obiettivi praticamente obbligatori. Infatti l'unione europea ha varato il pacchetto "20-20-20" che come obiettivo ha quello di raggiungere nel 2020 una riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> del 20% rispetto al 1990, produrre il 20% di energia primaria da fonti rinnovabili ed aumentare del 20% l'efficienza energetica [14].

Il forte incremento di produzione rinnovabile "intermittente" (non programmabile ma relativamente prevedibile) rappresenta una sfida per l'infrastruttura di rete, il sistema di generazione nel suo complesso e il mercato energetico. In particolare aumenta notevolmente il rapporto fra potenza di picco (capacità) del complesso di impianti

adibiti alla produzione di energia da fonti rinnovabili (detti anche FER) e consumo, in particolare in condizioni di basso carico tale rapporto tende a diventare unitario, con notevoli effetti sulla stabilità dinamica e controllabilità della rete elettrica. Nel contempo diminuisce la media delle ore di utilizzo dei singoli impianti, portando a una sovraccapacità strutturale che sarà sempre più accentuata.



**Fig. 1.1 – Evoluzione della rete elettrica [20]**

Quindi si va verso, anche, ad impianti a fonte fossile altamente flessibili ed efficienti, proprio in rapporto alla quota crescente di energia prodotta da fonti rinnovabili in regime di priorità di dispacciamento, per cui gli impianti fossili dovranno progressivamente cambiare il ruolo da servizio di base a potenza fluttuante di soccorso per consentire di reagire a picchi di domanda imprevedibili o programmati con breve preavviso, al fine di controllare e stabilizzare la rete.

Per di più gli impianti saranno chiamati a operare in un'ampia gamma, con alti ratei di variazione di carico e con frequenti fermate e rapidi avviamenti, il tutto con il minor consumo possibile di combustibile.

Quindi nell'ottica di integrare grandi quantità di contributi da fonti rinnovabili (in potenza ed energia) ai vari livelli del sistema elettrico, l'accumulo interviene per aumentare la flessibilità quando altre soluzioni come il controllo della domanda e la gestione flessibile del sistema di backup fossile raggiungono il loro limite operativo o risultano troppo costosi [12] [14] [20] [40] [8].

L'utilizzo di fonti rinnovabili non programmabili connessi con la rete elettrica risultano problematici a fronte proprio della non programmabilità intrinseca di questi sistemi e dai vincoli tecnici dati dalla rete elettrica stessa.

Infatti le attività di trasmissione e dispacciamento sono soggette a vincoli tecnici molto stringenti quali:

- La richiesta di un bilanciamento istantaneo e continuo tra le quantità di energia immessa in rete e quelle prelevate dalla rete, al netto delle perdite di trasporto e distribuzione;
- Il mantenimento della frequenza e della tensione dell'energia in rete all'interno di un intervallo ristrettissimo, per tutelare la sicurezza degli impianti;
- La necessità che i flussi di energia su ogni singolo elettrodo non superino i limiti massimi di transito ammissibili sull'elettrodo stesso [39]

Nei paragrafi successivi viene fatta una rapida descrizione delle principali fonti rinnovabili non programmabili che sono:

- Energia idroelettrica
- Energia eolica
- Energia solare
  - Impianti Solari Fotovoltaici
  - Impianti Solari Termodinamici

## 1.1. Energia Idroelettrica

L'idroelettrico ha un grande valore per il ruolo di risorsa energetica pulita e rinnovabile in grado di soddisfare una varietà di bisogni umani vitali. L'acqua è un requisito basilare per la sopravvivenza, per la produzione di cibo, per la produzione di energia e per mantenere una condizione di buona salute della popolazione. L'acqua è un bene indispensabile, ma finito, che non può essere creato, e nell'ottica dell'aumento della popolazione, non c'è altra alternativa che accumularla per poterla usare quando se ne ha necessità.

L'impianti idroelettrici sono classificati in base alla loro potenza in quattro categorie [8]:

- Micro ( $< 50$  kW)
- Mini (50-500 kW)
- Small (500 kW – 5 MW)
- Large (45 MW)

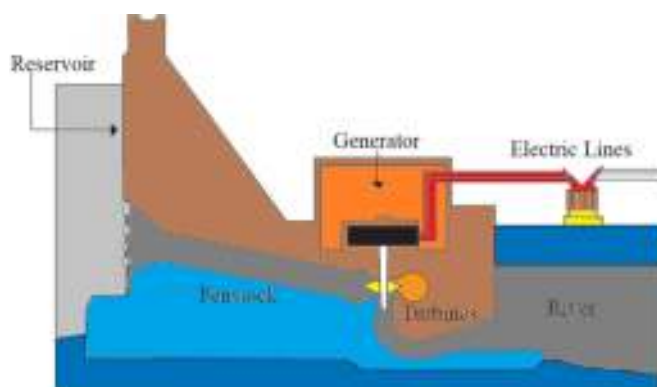
La potenza idroelettrica totale installata ad oggi è attorno ai 730 GW e 1500 GW saranno costruiti, soprattutto nei paese in via di sviluppo come Asia, Africa e Sud America. Nel futuro per i sistemi "smart grid", l'idroelettrico può essere un importante sistema per l'accumulo di energia. Gli impianti idroelettrici possono essere di tre tipi, che si basano sostanzialmente sullo stesso principio ovvero quello di convertire l'energia meccanica dell'acqua in movimento in energia elettrica e sono i seguenti:

- Accumulo convenzionale
- Accumulo con pompaggio idraulico
- Tramite il moto dell'acqua in un fiume [12]

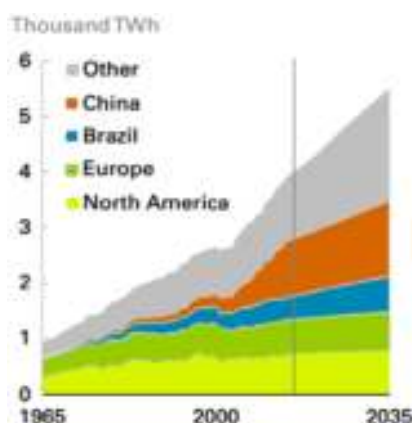
Mentre nel futuro si andrà sfruttando il moto ondoso e quello provocato dalle maree per la produzione di energia elettrica, ma ad oggi non è una tecnologia molto usata. Ciononostante questo sistema di generazione dell'elettricità risulta molto più potente rispetto al solare e all'eolico. Attualmente ci sono solo tre impianti idroelettrici in opera con una capacità energetica di 10 GW e oltre, e sono la diga di Itaipu (Brasile) con una capacità energetica di 14 GW, Guri (Venezuela) di 10,2 GW e la diga Gorges 3 (Cina) di 22,5 GW. Da notare come questo tipo di impianto con infrastrutture avanzate e la

loro produzione a volte più del doppio superiore della loro capacità installata, è più grande di una centrale nucleare.

La capacità idroelettrica mondiale è classificata sulla base dell'energia annuale prodotta e installata. Nel complesso si ha che il 16% del consumo elettrico proviene dall'idroelettrico, ma è un tasso che è cresciuto rapidamente dal 2003 al 2009. Considerando che la produzione elettrica nel 2010 è stata di 3427 TW/h. Il 32% della produzione globale di energia proveniente da idroelettrico è effettuata in 150 paesi dell'Asia-Pacifica. Inoltre in Cina è collocato il più grande impianto idroelettrico, la cui produzione è di 721 TW/h, dove solo il 17% viene usato per l'elettricità domestica. Inoltre in molti paesi l'idroelettrico rappresenta la principale fonte di energia e per la precisione si tratta di Brasile, Canada, Nuova Zelanda, Norvegia, Paraguay, Australia, Svizzera e Venezuela. Inoltre in alcuni di questi paesi grazie alle dighe idroelettriche si riesce a produrre il 100% dell'energia elettrica.



**Fig. 1.2 – Schema di un impianto idraulico [12]**



**Fig. 1.3 – Evoluzione dell'idroelettrico nei vari Paesi [12]**

Questo è il caso del Paraguay, con dighe come quella di Itaipu, dove il 90% della produzione è esportato in Brasile e Argentina. Mentre in Norvegia si ha produzione di energia elettrica proveniente dall'idroelettrico che arriva al 98-99%.

Uno dei più grandi vantaggi degli impianti idroelettrici è dato dalla flessibilità, in quanto le turbine installate nell'impianto sono in grado di essere operative in poco tempo, quindi sono in grado di adattarsi velocemente ai cambi improvvisi della domanda elettrica. Inoltre tra i vantaggi di questi impianti si hanno bassi consumi energetici (si elimina il costo del combustibile, che negli altri impianti era una delle principali fonti di costo), idoneità per applicazioni industriali, realizzano poche emissioni di CO<sub>2</sub> ed inoltre si possono fare altri usi dell'acqua accumulata nei serbatoi (sport acquatici, irrigazione per l'agricoltura ecc.).

Mentre i principali svantaggi sono dati dal fatto che la costruzione di una diga per un impianto idroelettrico comporta un danno all'ecosistema e una conseguente diminuzione di spazio. Infatti uno dei problemi legati allo spazio è dato anche dal fatto che bisogna considerare la ricollocazione delle persone che risiedono nelle zone destinate alla creazione del bacino. Inoltre come tutti questi tipi di impianti si tratta di una tecnologia che produce energia da fonti non programmabili, quindi le prestazioni dell'impianto sono anche legate alle condizioni climatiche e allo stato del fiume, quindi a problemi di siccità, basso livello del fiume ecc. Oltre ai fattori climatici bisogna anche considerare che l'acqua proviene da dei fiumi quindi porta con se sostanze come sabbia, granelli di roccia ecc., che possono causare problemi all'impianto. Infine si tratta di impianti la cui costruzione richiede un forte investimento iniziale e tempi di attuazione molto lunghi, con un alto rischio di fallimento [12] [8].



## 1.2. Energia Eolica

L'energia eolica è una delle potenziali fonti di energia rinnovabile e si contraddistingue per essere non esauribile, dipendente dal sito in cui viene collocato l'impianto, non è inquinante e non richiede una superficie di terra molto elevata. Secondo le ultime indagini l'energia eolica coprirà il 12% della domanda globale di energia elettrica entro il 2020.

L'energia eolica si ricava sfruttando il flusso dell'aria, quindi mediante l'utilizzo di turbine eoliche che convertono l'energia del vento in energia elettrica. Esistono molti esempi di tecnologie che sfruttano l'energia eolica e sono i mulini a vento, pompe a vento, vela per la propulsione di navi ecc.

Le turbine eoliche possono essere divisibili in due gruppi distinti in funzione del tipo di modulo base adoperato detto generatore eolico [41]:

- Ad asse orizzontale (rotore va orientato attivamente o passivamente parallelamente alla direzione di provenienza del vento)
- Ad asse verticale (indipendenti dalla direzione di provenienza del vento).

Per sfruttare al meglio le potenzialità dell'energia eolica, si possono realizzare dei parchi eolici, quindi gruppi di turbine eoliche poste nelle vicinanze per la produzione di energia elettrica, in cui lo spazio a terra tra le varie turbine può essere utilizzato per altri scopi. I parchi eolici possono essere on-shore, near shore e off-shore. Gli impianti on-shore e near-shore sono i più diffusi al momento. Gli impianti on-shore si caratterizzano per essere posizionati almeno a 3 km di distanza dalla più vicina costa, su colline o zone aperte e ventose, e possono essere sia connessi alla rete elettrica, sia connessi ad una rete isolata per alimentare gli utilizzatori locali. Per quanto riguarda il near-shore invece, si tratta di impianti distanti meno di 3 km dalla costa più vicina oppure sul mare, ma con distanze che non superano i 10 km dalla costa. Entrambi i sistemi hanno un range di produzione simile che va dai 20 kW ai 20 MW, a parte quelli in mare che garantiscono una produzione dell'ordine dei MW.

Infine per eolico off-shore si intendono gli impianti installati in mare o laghi ad alcune miglia dalla costa.

I più grandi parchi eolici on-shore sono situati prevalentemente negli Stati Uniti come l'Alta Wind Energy Center in California (1020 MW), Shepherds Flat Wind Farm in Oregon (845 MW). Mentre per quanto riguarda gli off-shore, gli impianti più grandi si trovano nel Regno Unito come la Thanet Wind Farm (300 MW).

Tuttavia uno dei fattori più discussi per quanto riguarda l'eolico è quello dell'impatto visivo. Infatti si stima che una turbina abbia una visibilità impattante a tipicamente 5 km di distanza, quindi si può stimare che ogni parco eolico abbia un impatto visivo potenziale su circa 80 km<sup>2</sup> di territorio. Quindi ne consegue che la distanza di impatto visivo possa avere incidere nella valutazione dell'impianto [14].



**Fig. 1.4 – Eolico On-Shore [41]**



**Fig. 1.5 – Eolico Off-Shore [41]**

### 1.3. Energia Solare

L'energia solare è l'energia associata alla radiazione solare, e si tratta di una fonte rinnovabile, non programmabile e pulita. Trattandosi di una forma di energia che dipende dalla radiazione solare, si ha di conseguenza che il problema principale di questo sistema è quello della disponibilità di dati su tali radiazioni. La radiazione solare che arriva sulla terra è la risorsa di energia rinnovabile più importante presente in natura; essa influenza l'eco sistema, gli oceani, la corrente atmosferica e i fenomeni climatici globali. La raccolta di informazioni affidabili su tali radiazioni è fondamentale per l'implementazione dei dati di ingresso nei modelli applicati ai dispositivi per l'energia solare, in modo da ridurre la caratteristica di non programmabilità che ha questo sistema.

In generale non è facile configurare impianti di conversione dell'energia solare, quando questi vengono installati in località remote. Per prima cosa, nella maggior parte dei casi non sono disponibili dati sulle radiazioni solari per questi luoghi. In secondo luogo la natura delle radiazioni solari rende difficile il dimensionamento di tali sistemi. Inoltre per effettuare tali misurazioni sono necessarie apparecchiature costose come pireliometri e piranometri, quindi dispositivi non disponibili per paesi in via di sviluppo. Tuttavia per evitare l'utilizzo di questi dispositivi sono stati fatti svariati tentativi per arrivare allo sviluppo di modelli che si basano solo su parametri fisici e meteorologici. La luce solare è la forza trainante di molte tecnologie per le risorse rinnovabili o RET (Renewable Energy Technology). Il potenziale globale per l'utilizzo di questa risorsa è vasto, e può essere diretto, quindi tramite le tecnologie solari, o indiretto mediante l'uso di tecnologie che utilizzano biocarburante, acqua e vento.

Durante l'ultimo decennio l'interesse si è di nuovo concentrato sull'energie rinnovabili a causa dell'aumento dei prezzi e dell'esaurimento delle risorse energetiche maggiormente usate al momento sul mercato.

La tecnologia più promettente nell'ambito dell'energia solare è quella che riguarda i sistemi termici, quindi scaldacqua solari industriali, essiccatori solari per le colture, distillatori solari ecc.

Il sistema fotovoltaico viene invece usato per l'illuminazione, per la refrigerazione e conservazione di vaccini, per il pompaggio dell'acqua, per la carica delle batterie, per la rete di comunicazione ecc.

Le pompe solari sono la soluzione più conveniente nei luoghi remoti a causa del loro basso requisito di potenza (sopra i 5 kW) [8] [12].

### **1.3.1. Impianti Solari Fotovoltaici**

L'effetto fotovoltaico consiste nella conversione diretta della radiazione solare in energia elettrica. Tale fenomeno avviene nella cella fotovoltaica, tipicamente costituita da una sottile lamina di materiale semiconduttore, solitamente silicio. Quando un fotone (particella elementare di energia luminosa) dotato di sufficiente energia viene assorbito nel materiale semiconduttore di cui è costituita la cella, si crea una coppia di cariche elettriche di segno opposto, un elettrone (carica di segno negativo) ed una "lacuna" (cioè una carica positiva). Si dice allora che queste cariche sono "disponibili per la conduzione di elettricità". Per generare effettivamente una corrente elettrica è necessaria una differenza di potenziale, e questa viene creata grazie all'introduzione di piccole quantità di impurità nel materiale che costituisce le celle. Queste impurità, chiamate "droganti", sono in grado di modificare profondamente le proprietà elettriche del semiconduttore.

Tali cariche danno luogo a una circolazione di corrente quando il dispositivo viene connesso ad un carico. La corrente è tanto maggiore quanto maggiore è la quantità di luce incidente. Ai fini del funzionamento delle celle, i fotoni di cui è composta la luce solare non sono tutti equivalenti: per poter essere assorbiti e partecipare al processo di conversione devono possedere un'energia superiore ad un certo valore minimo, che dipende dal materiale di cui è costituita la cella. In caso contrario il fotone non riesce ad innescare il processo di conversione.

Quindi si considera l'efficienza di conversione come la percentuale di energia luminosa trasformata in energia elettrica disponibile, ed in genere è compresa tra il 12 e il 17%, per le celle commerciali al silicio, anche se si sono raggiunti valori del 24% in

applicazioni speciali di laboratorio. L'efficienza di conversione di una cella solare fotovoltaica è limitata da numerosi fattori, alcuni dei quali di tipo fisico, cioè correlato allo stesso fenomeno fotoelettrico e quindi inevitabili, mentre altri di tipo tecnologico, derivano dal processo adottato per la fabbricazione del dispositivo fotovoltaico.

La cella fotovoltaica, quando non viene illuminata, ha un comportamento analogo a quello di un diodo a semiconduttore. In queste condizioni la tensione e la corrente sono legati da una relazione di tipo esponenziale.

Attualmente il materiale più usato per la fabbricazione di una cella fotovoltaica è lo stesso silicio adoperato dall'industria elettronica, il cui processo di fabbricazione presenta alti costi, ma giustificati dal grado di purezza che si riesce ad ottenere, che è necessario per realizzare il fotovoltaico.

In pratica la tipica cella fotovoltaica è costituita da un sottile wafer, di spessore di 0,25-0,35 mm circa, di silicio mono o policristallino, opportunamente drogato. Essa è generalmente di forma quadrata e di superficie pari a circa 100 cm<sup>2</sup> (anche fino a 400 cm<sup>2</sup>) e si comporta come un minuscola batteria, producendo nelle condizioni di soleggiamento standard (1 kW/m<sup>2</sup>) e a 25°C, una corrente di 3 A con una tensione di 0,5 V, quindi una potenza di 1,5 W.

L'attuale processo di fabbricazione delle celle si basa sull'utilizzo di:

- Silicio monocristallino dell'industria elettronica, materiale molto puro rispetto alle esigenze delle tecnologia fotovoltaica;
- Silicio policristallino ottenuto da fusione degli scarti dell'industria elettronica, solidificazione direzionale e riduzione del lingotto in fette.

Tuttavia si stanno cercando altri materiali da usare per la fabbricazione delle celle fotovoltaiche, basati su diversi materiali, semplici e composti. Le più rilevanti sono il silicio cristallino di grado solare, i "film sottili" e i dispositivi di terza generazione. In particolare nel silicio di grado solare è prevista la purificazione del silicio metallurgico, anziché attraverso i costosi processi Siemens e Czochralski, mediante processi a basso contenuto energetico e a basso costo. La disponibilità di questo materiale, a differenza del silicio a grado elettronico, è praticamente illimitata. Inoltre con il silicio di grado solare essendo caratterizzato da un minor grado di purezza, è possibile realizzare celle con efficienza dell'11-13%.

Le celle solari costituiscono un prodotto intermedio dell'industria fotovoltaica, forniscono valori di tensione e corrente limitati in rapporto a quelli normalmente richiesti dagli apparecchi utilizzatori, sono estremamente fragili, elettricamente non isolate, prive di supporto meccanico; esse vengono quindi assemblate in modo opportuno andando a formare un'unica struttura: il modulo fotovoltaico. Il modulo rappresenta la componente elementare dei sistemi fotovoltaici, ovvero una struttura robusta e maneggevole, in grado di garantire molti anni di funzionamento anche in condizioni ambientali difficili. Il processo di fabbricazione dei moduli è articolato in tre fasi: connessione elettrica (connessione in serie o in parallelo delle celle per ottenere valori di tensione e di corrente desiderati), incapsulamento (inserimento delle celle fotovoltaiche tra una lastra di vetro e uno di plastica, tramite laminazione a caldo di materiale polimerico), montaggio della cornice e della scatola di giunzione. In linea di principio la vita solare di una cella è infinita, è quindi la durata dell'incapsulamento a determinare la durata di vita del modulo, che ad oggi è stimabile in 25-30 anni. I moduli in commercio attualmente più diffusi (con superficie attorno ai  $0,5\text{-}2\text{ m}^2$ ) utilizzano celle al silicio mono e policristallino e prevedono tipicamente 36 celle collegate elettricamente in serie. Il modulo costituito ha una potenza che va da 50 a 200 W a seconda del tipo e dell'efficienza delle celle, e tensione di lavoro di circa 17 V con corrente da 3 a 12 A, ed hanno un rendimento complessivo del 12-16%.

Le stringhe fotovoltaiche sono costituite da singoli moduli fotovoltaici collegati in serie; il numero di moduli dipende dalla tensione del modulo e da quella dell'intera stringa.

Un "campo fotovoltaico" è costituito da un insieme di stringhe di moduli fotovoltaici installati meccanicamente nella sede di funzionamento e connesse elettricamente tra loro. Dal punto di vista elettrico il campo FV costituisce il "generatore fotovoltaico" dell'impianto. La potenza nominale (o massima o di picco) del generatore fotovoltaico è data dalla somma delle singole potenze nominali di ciascun modulo costituente il generatore fotovoltaico, misurate alle condizioni standard (irraggiamento pari a  $1000\text{ W/m}^2$ , spettro solare riferito ad un Air Mass di 1,5, temperatura di cella di  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Infine è opportuno ricordare che l'energia prodotta da un generatore fotovoltaico è proporzionale alla quantità di radiazione solare raccolta sul piano dei moduli. Quindi per ottimizzare la produzione di energia elettrica, solitamente vengono orientati verso

sud (angolo azimut uguale a zero) con un'inclinazione rispetto al piano orizzontale (angolo di tilt) prossima alla latitudine del sito di installazione in modo tale da rendere massima l'energia solare raccolta sulla loro superficie.

Malgrado l'elevato costo, il fotovoltaico rappresenta fra le varie fonti rinnovabili l'opzione più promettente nel medio lungo termine. I sistemi fotovoltaici infatti [29]:

- Sono modulari, quindi è possibile dimensionare il sistema in base alle necessità.
- Non richiedono l'uso di combustibile, né riparazioni complicate
- Non richiedono manutenzione, se non quella sostanzialmente riconducibile alla verifica annuale dell'isolamento e della continuità elettrica
- Funzionano in modo automatico, non richiedono alcun intervento per l'esercizio dell'impianto
- Sono affidabili e hanno un'elevata durata di vita. Le prestazioni degradano di poco dopo 20 anni di attività
- Sono economicamente interessanti per le utenze isolate

Tuttavia gli impianti fotovoltaici hanno un impatto diretto sul territorio in termini di superficie direttamente impegnata. Nel caso di piccoli impianti posti direttamente sui tetti a falda, o integrati nell'architettura, o su altre superfici già utilmente orientate, in generale l'area impegnata corrisponde all'area utile; nel caso di impianti posti a terra, o su tetti di capannoni industriali, occorre considerare la presenza di una spaziatura fra i pannelli per evitare gli ombreggiamenti, in questo caso la superficie impegnata è circa il doppio della superficie utile. Ciò vale a maggior ragione per impianti con inseguimento, in cui il rapporto area impegnata su area captante è pari a 3 [14].

La superficie utile dipende dall'efficienza di conversione globale (da solare elettrica ai morsetti). Quindi concentrandosi sulle caratteristiche del territorio italiano in cui le aree disponibili sono relativamente costose è ragionevole orientarsi su impianti con un'efficienza globale relativamente alta, diciamo del 12,5% netto totale [14].

Un ulteriore dato di partenza è dato dal fatto che la potenza nominale di un impianto si raggiunge con un irraggiamento di  $1000 \text{ W/m}^2$ , ovvero  $1 \text{ kW/m}^2$ . Quindi si desume che la superficie utile (dei pannelli) necessaria sia attualmente pari a  $1/0,125$  che è uguale a  $8 \text{ m}^2/\text{kW}$  di potenza.

Per varie ragioni è opportuno realizzare impianti fotovoltaici su superfici già orientate. Gli impianti fotovoltaici sono classificabili in:

- Impianti isolati (stand-alone) nei quali l'energia prodotta alimenta direttamente un carico elettrico e la parte in eccedenza viene generalmente accumulata in apposite batterie di accumulatori, che la rendono disponibile all'utenza nelle ore in cui manca l'insolazione.
- Impianti connessi alla rete elettrica di distribuzione (grid-connected), nei quali l'energia viene convertita in corrente elettrica alternata per alimentare il carico-utente e/o immessa nella rete con la quale lavora in regime di interscambio [29].



**Fig. 1.6 – Impianto Solare Fotovoltaico [29]**

### **1.3.2. Impianti Solari Termodinamici**

Il solare termodinamico o solare a concentrazione o CSP (Concentrated Solar Power) utilizza l'energia solare per produrre calore ad alta temperatura in modo analogo all'impiego dei combustibili fossili nelle convenzionali centrali termiche.

Il calore così prodotto può essere utilizzato in vari processi industriali (es. desalinizzazione dell'acqua di mare, produzione di idrogeno da processi termochimici ecc.) o nella produzione di energia elettrica, riducendo in questo modo il consumo di combustibili ed eliminando le emissioni inquinanti nell'atmosfera.

Questa tecnologia si basa sull'uso di opportuni sistemi ottici (concentratori), che raccolgono e inviano la radiazione solare diretta su un componente (ricevitore), dove



viene trasformata in calore ad alta temperatura e trasferito ad un fluido. Il parametro che caratterizza questi sistemi è il fattore di concentrazione, quindi tanto è più alto più alta sarà la temperatura che è possibile raggiungere.

Nell'ambito degli impianti solari a concentrazione si possono identificare diverse tecnologie, che presentano differenti situazioni di sviluppo tecnologico e commerciale:

- Dischi parabolici
- Torri solari
- Collettori parabolici

I dischi parabolici utilizzano pannelli riflettenti in forma parabolica che inseguono il movimento del sole attraverso un meccanismo di spostamento su due assi e concentrano continuamente la radiazione solare su un ricevitore montato nel punto focale. Il calore ad alta temperatura viene normalmente trasferito ad un fluido utilizzando un motore (Stirling), posizionato al di sopra del ricevitore, dove viene prodotta direttamente energia elettrica. La forma ideale del concentratore è un paraboloide di rivoluzione; alcuni concentratori approssimano tale forma geometrica utilizzando un insieme di specchi con profilo sferico montati su una struttura di supporto.

La torre solare utilizza pannelli riflettenti piani (eliostati) che inseguono il movimento del sole su due assi, concentrando la luce solare su un ricevitore, montato sulla sommità di una torre, all'interno del quale viene fatto circolare un fluido per l'asportazione del calore solare. Il principio di funzionamento è analogo a quello dei sistemi a dischi parabolici, con il concentratore costituito da un elevato numero di elio stati a formare una superficie riflettente di migliaia di metri quadrati (campo solare). I raggi solari che colpiscono ogni eliostato vengono riflessi su un punto unico, fisso nel tempo, che funge da punto focale del paraboloide.

Nei collettori parabolici il concentratore ha un profilo parabolico lineare con superfici riflettenti che inseguono il sole, attraverso un meccanismo di rotazione su un solo asse, per focalizzare la radiazione solare su un tubo ricevitore posizionato lungo il fuoco della parabola. L'energia solare assorbita dal tubo ricevitore è trasferita ad un fluido di lavoro che viene fatto fluire al suo interno. Un'evoluzione dei collettori parabolici lineari, è il sistema di concentratori lineari Fresnel. In questo sistema il concentratore parabolico è costituito da segmenti di specchi piani disposti secondo il principio della lente di

Fresnel, con il tubo ricevitore posizionato nel punto focale. In questo caso la movimentazione riguarda solo il concentratore mentre il tubo ricevitore è fisso.

Per quanto riguarda le prestazioni, i sistemi con puntamento su due assi, cioè le torri e i dischi, consentono di concentrare maggiormente la radiazione solare e di raggiungere temperature più elevate. Ciò comporta un rendimento più elevato nella produzione di energia elettrica, ma anche una maggiore complessità tecnologica. Dal punto di vista dello sviluppo tecnologico, i collettori parabolici lineari hanno raggiunto la piena maturità commerciale, anche se ci sono ancora grossi margini di miglioramento. Le altre tecnologie sono essenzialmente in fase dimostrativa o preindustriale, anche se non mancano applicazioni commerciali.

Inoltre i nuovi impianti che sono stati progettati si caratterizzano oltre che per le migliori prestazioni, soprattutto per il superamento dei limiti posti dall'utilizzo dell'olio diatermico come fluido termovettore (limite alla temperatura massima, rischi per la sicurezza, altamente infiammabile ed inquinante). Quindi molti impianti a collettori parabolici di nuova generazione utilizzano miscele di sali fusi come fluido termovettore e come mezzo di accumulo termico. Le miscele di sali fusi, principalmente nitrati di sodio e di potassio, ma anche altre composizioni a più componenti, rimangono stabili fino a circa 600 °C, non sono infiammabili, in caso di fuoriuscite accidentali solidificano rapidamente a contatto con il terreno e sono quindi facilmente recuperabili, sono poco costosi e hanno buone caratteristiche termo-fluidodinamiche inoltre consentono di realizzare sistemi di accumulo termico compatti a pressione ambiente.

Nonostante questi vantaggi l'utilizzo dei sali fusi ha lo svantaggio di avere un'alta temperatura di solidificazione (tra i 140 °C e 240 °C) e quindi l'impianto dovrà prevedere opportuni sistemi ausiliari e particolari procedure operative per garantire la corretta circolazione del fluido in ogni condizione di funzionamento.

Un aspetto fondamentale delle tecnologie solari termodinamiche è la possibilità di accumulare energia in forma di calore ad alta temperatura; in questo modo è possibile disaccoppiare la raccolta dell'energia solare, legata al ciclo giorno-notte e alle condizioni atmosferiche, dalla produzione, legata invece alla domanda da parte degli utilizzatori. Grazie al sistema di accumulo termico il solare termodinamico, pur utilizzando una fonte variabile come l'energia solare, può, entro certi limiti, essere gestito come un impianto a combustibili fossili, cioè in grado di programmare la

produzione. Il limite di questa possibilità è costituito dalla capacità dell'accumulo termico, che può essere definita in sede di progetto come punto di equilibrio tra il maggior costo di impianto e il maggior valore economico dell'energia prodotta in conseguenza della maggiore dispacciabilità. Un aspetto della tecnologia solare termodinamica, che può in certe situazioni diventarne anche un limite, è la disponibilità di acqua, sia per la pulizia periodica degli specchi, sia per il raffreddamento del condensatore del ciclo vapore (fattore limitante se si vuole progettare questo tipo di impianto in zone desertiche). In realtà il problema viene risolto con sistemi di lavaggio a recupero dell'acqua e sistemi di raffreddamento con torri a secco. Attualmente la maggior parte degli impianti solari termodinamici si trovano negli USA (49% della potenza totale installata) e in Spagna (47%) [30].



# **CAPITOLO 2**

## **SISTEMI DI ACCUMULO**

L'accumulo di energia elettrica o EES (Electrical Energy Storage) si riferisce ad un processo di conversione dell'energia acquisita dalla rete elettrica in una forma immagazzinabile, che può essere riconvertita in energia quando necessario. Tali processi sono in grado di produrre elettricità in momenti di bassa domanda, a bassi costi di generazione ed anche da fonti di energia intermittenti ed essere usati nel momento in cui si ha una domanda elevata o quando non sono disponibili altre fonti in grado di generare energia.

I sistemi di accumulo hanno numerose applicazioni inclusi dispositivi portatili, mezzi di trasporto e risorse di energia stazionaria.

L'utilizzo di sistemi di accumulo è diventato via via sempre più importante con l'aumento della produzione di energia da risorse rinnovabili non programmabili. Quindi per progettare un impianto caratterizzato dalla produzione di energia non programmabile è necessario sviluppare un adeguato sistema di accumulo.

## **2.1 Vantaggi Economici e Tecnici dell'Accumulo di Energia**

### **2.1.1 Trasferimento di Energia**

L'energia stoccata durante la fase di trasferimento risulta essere meno costosa rispetto all'uso, nei momenti di picco, di energia elettrica generata direttamente (al momento) dall'impianto.

Ci sono due modi per cui lo stoccaggio di energia risulta particolarmente significativo:

- Nella produzione di energia convenzionale. L'accumulo di energia viene fatto per compensare temporanee perdite di produzione e per adempiere ad un obbligo commerciale in cui è presente un accordo di energia pre-venduta. Quindi essendo già noto che deve essere prodotta una determinata quantità di energia, per evitare penali (che scatterebbero nel momento in cui non viene prodotta l'energia elettrica già concordata), vengono considerati nel progetto dell'impianto anche dei sistemi di accumulo. Il livello di potenza è comparabile con ciò che è stato stipulato e la quantità di energia stoccata, in modo da creare un compromesso tra la durata desiderabile del backup di potenza e le potenziali penali.
- Nella produzione di energie rinnovabili, in cui l'accumulo aggiunge valore alla corrente fornita rendendo questo tipo di energia prevedibile. Tuttavia i costi di stoccaggio temporaneo devono essere considerati con attenzione, poiché l'energia immagazzinata potrebbe soddisfare solo una parte della capacità produttiva nominale, mentre dovrebbe essere resa disponibile come risultato di un compromesso contrattuale [4].

### **2.1.2 Risparmi di Rete**

Sinteticamente la rete elettrica è un compromesso fra varie unità di generazione, vari livelli di trasmissione e distribuzione e numerose utenze che hanno a loro volta richieste differenti. La richiesta di potenza da parte dell'utenza elettrica varia da ora in ora oscillando fra un valore minimo e un valore massimo circa doppio. L'andamento della richiesta, inoltre, varia anche di giorno in giorno, e subisce variazioni anche in base alla stagione. La fluttuazione della domanda da parte degli utenti finali porta al sovradimensionamento di apparecchiature di produzione e trasmissione, che sono progettati in funzione dei picchi di domanda anziché in base al consumo giornaliero. Comunque il livellamento del carico aiuta a ridurre le fluttuazione e a rendere la fornitura molto più prevedibile. Il livellamento contribuirebbe anche alla possibilità di usare le strutture esistenti per molti anni a venire e a livello di distribuzione finale ad aiutare la riduzione della potenza installata e ad ottenere il massimo dalla rete esistente. In tutto ciò bisogna tenere conto, come già detto in precedenza che nonostante le statistiche, l'energia richiesta varia dall'ora del giorno e da stagione a stagione, quindi è con questa nota che l'accumulo di energia assume un'importanza rilevante [4].

## 2.2 Tipologie di Sistemi di Accumulo

Sebbene l'elettricità non possa essere facilmente accumulata in maniera diretta, può essere facilmente accumulata in altre forme e convertita di nuovo in elettricità quando necessario. I sistemi di accumulo possono essere classificati nel seguente modo [3]:

- Accumulo di energia elettrica
  - ❖ Accumulo di energia elettrostatica: condensatori e supercondensatori
  - ❖ Accumulo di energia magnetica/di corrente: SMES
- Accumulo di energia meccanica
  - ❖ Accumulo di energia cinetica: volani
  - ❖ Accumulo di energia potenziale: PHS e CAES
- Accumulo di energia chimica
  - ❖ Accumulo di energia elettrochimica: batterie convenzionali
  - ❖ Accumulo di energia chimica
  - ❖ Accumulo di energia termochimica
- Accumulo di energia termica
  - ❖ Accumulo di energia a basse temperature: accumulo di energia criogenica, accumulo di acquiferous cold
  - ❖ Accumulo di energia ad alta temperatura
- Accumulo di idrogeno
- Power to Gas (PTG)



Prima di passare ad un'analisi dettagliata dei sistemi di accumulo appena citati, al fine dell'analisi di queste informazioni risulta interessante considerare la seguente tabella (Tab. 2.1) che riassume brevemente i costi per la realizzazione dei sistemi di accumulo maggiormente usati, compresi i costi di manutenzione e il tempo di vita atteso per il sistema, mettendoli in relazione con l'efficienza del relativo sistema di accumulo. Al fine di comprendere al meglio i fattori che determinano la scelta del sistema di accumulo da utilizzare [34].

EES Technology	Energy cost (\$/kW h)	Power cost (\$/kW)	Balance of plant (BoP) cost	Operation and maintenance cost (\$/kW)	Efficiency (%)	Lifetime (yrs)
CAES	10	450	160 \$/kW	6	70	30
PHS	12	2000	2 \$/kW h	3	80	40
Pb-acid	300	450	100 \$/kW	10	75	6
Zn-Br	400	2000	100 \$/kW	26	75	10
Na-S	534	3000	100 \$/kW	14	85	15
VRB	630	3200	100 \$/kW	28	80	10
Ni-Cd	1197	600	100 \$/kW	15	65	20
Li-ion	1500	1500	100 \$/kW	10	93	15
FES	1000	350	100 \$/kW	18	90	15

**Tab. 2.1 – Costi dei sistemi di accumulo maggiormente utilizzati [34]**

## 2.2.1 Accumulo di Energia Elettrica

### 2.2.1.1. SMES

Gli SMES (Superconducting magnetic energy storage) sono l'unica tecnologia conosciuta in grado di accumulare l'energia elettrica direttamente in corrente elettrica. Tutto ciò è possibile grazie all'uso di una bobina, costituita da materiale superconduttore. Tale dispositivo sfrutta il fatto che l'energia magnetica associata alla circolazione di una corrente stazionaria al suo interno rimane immagazzinata permanentemente grazie alla proprietà dei superconduttori di condurre correnti stazionarie senza dar luogo a nessuna dissipazione. Questa energia può essere estratta all'occorrenza nella forma elettrica più conveniente mediante opportuni convertitori elettronici. Lo schema di un impianto SMES è riportato in Fig. 2.1.

Per mantenere la bobina nel suo stato di superconduttore viene immersa in elio liquido in un criostato sotto vuoto. Di solito il conduttore è fatto di niobio-titanio e il refrigerante può essere di elio liquido a 4,2 K oppure di elio superfluido a 1,8 K. Il sistema è principalmente composto da tre componenti: dall'unità superconduttore, il criostato ed il sistema di conversione di energia.

L'energia immagazzinata dalla bobina può essere calcolata mediante la seguente relazione:

$$E = \frac{1}{2} LI^2 = \frac{1}{2} \frac{V}{\mu_0} B^2$$

Dove "L" [H] è l'induttanza del magnete, "I" [A] la corrente che passa attraverso di essa, "V" [m<sup>3</sup>] il volume in cui è immagazzinato il campo "B" [T], e "μ<sub>0</sub>" la permeabilità magnetica del vuoto pari a 1,26·10<sup>-6</sup> [H/m].

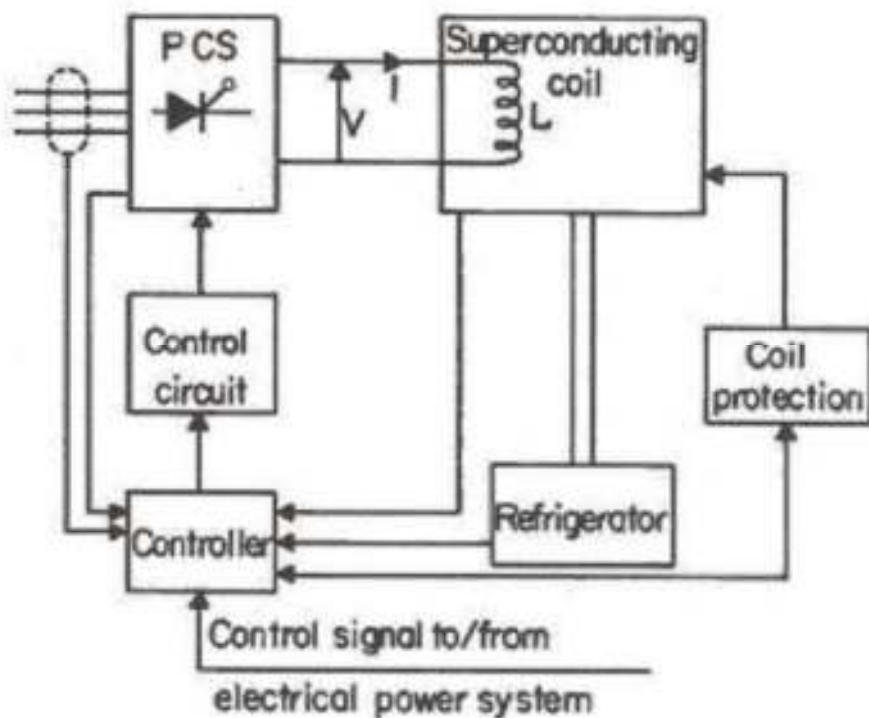
Un sistema SMES, rispetto alle altre tecnologie di accumulo, offre i seguenti vantaggi:

- Rende disponibile quasi istantaneamente una potenza attiva e reattiva anche molto elevata, infatti immagazzinando energia in un campo magnetico sotto

forma di corrente elettrica permette un rapido ed efficiente accesso all'energia con un tempo di risposta decisamente più breve rispetto a qualsiasi altra tecnologia;

- Un singolo sistema di accumulo può erogare più di 3 MW di potenza istantanea;
- I sistemi SMES sono intrinsecamente sicuri; nel caso di problemi inattesi o d'imprevisti essi si spengono da soli, entro pochi secondi. I sistemi criogenici usati per mantenere le basse temperature sono sicuri dal punto di vista ambientale, in quanto non vengono impiegati prodotti chimici pericolosi;
- L'efficienza di un sistema SMES è limitata dal sistema di raffreddamento al 97-98% con perdite dell'ordine dello 0,1%/ora, a fronte, ad esempio, di un sistema flywheel (volano) che ne produce l'1%/ora;
- Non ci sono parti mobili associate all'accumulatore, eliminando quindi usura e necessità di manutenzione;
- La funzionalità del sistema e la vita utile non sono influenzate né dal numero di cicli di carica-scarica, né dalla profondità della scarica.

Di contro però i sistemi SMES hanno un contenuto energetico relativamente basso, se confrontato con altre tecnologie di accumulo (ad esempio gli accumulatori elettrochimici), e grandi quantità di energia accumulata sono ottenibili solo con ingombri elevati. Inoltre la criogenia del dispositivo rappresenta una complicazione del sistema non trascurabile, con ovvie ripercussioni sulla sua adattabilità agli ambienti industriali in cui deve operare e soprattutto sul costo. Gli SMES realizzati sino ad oggi non hanno avuto un importante sviluppo su larga scala, a causa soprattutto dell'alto costo richiesto dall'uso dei materiali superconduttori a bassa temperatura critica refrigerati con elio liquido alla temperatura di 4,2 K. Si prevede che lo sviluppo dei superconduttori ad alta temperatura critica dovrebbe rendere in tempi brevi il sistema SMES sempre più interessante e conveniente [17]



**Fig. 2.1 – Schema di un impianto SMES [15]**

La taglia tipica è 1-10 MW con un tempo di accumulo di secondi, tuttavia la ricerca si sta orientando verso lo sviluppo di SMES con una taglia di 10-100 MW e con un tempo di accumulo di minuti.

Gli SMES si configurano come sistemi da utilizzare per il controllo della stabilità dei sistemi di distribuzione e il miglioramento della Power Quality, con un campo di applicabilità sovrapponibile a quello di altri dispositivi di accumulo elettrici, quali i supercondensatori per alta potenza, caratterizzati anche loro da un elevato power rating, ma con una limitata durata dell'erogazione dell'energia immagazzinata [15].

### 2.2.1.2. Condensatori e Supercondensatori

L'accumulo di energia di Condensatori e Supercondensatori è basato sul principio di funzionamento di un semplice condensatore, nel quale l'energia è immagazzinata nel campo elettrostatico. È costituito da due armature, gli elettrodi, molto vicine, ma non in contatto tra loro, in quanto separati da un materiale dielettrico. Quindi collegando i due elettrodi ad un generatore e producendo una tensione fra loro, un'armatura si carica negativamente, mentre sull'altra viene indotta una carica positiva, sviluppando un campo elettrico. La quantità di energia accumulata nel campo dipende dalla capacità del condensatore e dalla tensione applicata in base alla legge:

$$E = \frac{1}{2} CV^2$$

Dove con “V” si intende la tensione agli elettroni e con “C” la capacità, che può anche essere espressa mediante la seguente relazione:

$$C = \varepsilon \left( \frac{A}{d} \right)$$

Dove con d si intende la distanza fra le due armature del condensatore, con “A” l'area delle armature e con “ε” la costante relativa del dielettrico.

I condensatori semplici sono già utilizzati in applicazioni di regolazione della potenza, in cui è necessario accumulare una quantità di energia piccola e avere un processo di carica/scarica rapido, come vedremo in seguito. Tuttavia la richiesta di un'elevata capacità costringe però ad un aumento dell'area del dielettrico, rendendo i condensatori sistemi poco convenienti. Per questo motivo attualmente l'attenzione è rivolta maggiormente sui supercondensatori.

I condensatori elettrochimici sono dispositivi dotati di capacità specifica dell'ordine dei F/g oppure F/cm<sup>3</sup>, estremamente alta se confrontata con i più comuni condensatori elettrostatici, la cui capacità è dell'ordine di grandezza dei pico, nano, micro-Farad per unità di massa e di volume. Il condensatore elettrochimico è strutturato in maniera

simile alla batteria, quindi è composto da due elettrodi e un separatore permeabile agli ioni, posto tra gli elettrodi, che contiene l'elettrolita. Gli elettrodi porosi sono immersi in una soluzione elettrolitica. Applicando una piccola differenza di potenziale ai capi degli elettrodi si innesca un processo di separazione di carica indotto dalla presenza di un campo elettrico. La zona in cui sono concentrate tali cariche è chiamata anche doppio strato. I condensatori elettrochimici immagazzinano dunque energia nel doppio strato, detto anche strato di Helmholtz, che si viene a formare all'interfaccia elettrodo-elettrolita.

Qui ioni carichi positivamente o negativamente si accumulano all'interfaccia elettrodo-elettrolita e sono compensati da elettroni che si dispongono sulla superficie dell'elettrodo. Lo spessore di tale strato dipende dalla concentrazione dell'elettrolita e dalla dimensione degli ioni (di solito attorno 2-10 Å). Gli elettrodi sono concepiti in modo da costituire un'elevata superficie e sono realizzati con materiale poroso aventi pori del diametro dell'ordine dei nanometri in modo tale da massimizzare la superficie del doppio strato.

I supercondensatori sono dotati di elevata capacità specifica grazie sia alla ridotta distanza intermolecolare tra le cariche elettriche di segno opposto all'interfaccia elettrolita-elettrodo, sia all'alta area superficiale degli elettrodi realizzata attraverso la deposizione di carbone con struttura nanomolecolare; in aggiunta alla capacità derivante dalla separazione di cariche che si ottiene nel doppio strato si ha un contributo anche da reazione che possono avvenire sulla superficie del carbone, che a loro volta danno origine ad un ulteriore accumulo di energia.

La scelta dei materiali utilizzati nella realizzazione degli elettrodi gioca un ruolo fondamentale nel determinare le proprietà dei supercondensatori. Il processo di accumulo delle cariche nel doppio strato è un processo superficiale e conseguentemente le caratteristiche superficiali degli elettrodi influenzano enormemente le prestazioni della cella. Il materiale maggiormente usato è il carbone attivo, ma ci sono applicazioni anche con ossidi metallici e polimeri conduttivi.

Di conseguenza si ha che anche la scelta dell'elettrolita diventa di fondamentale importanza, in quanto la tensione massima che può essere raggiunta dalla cella dipende dal potenziale di decomposizione dell'elettrolita, e quindi la densità di energia è condizionata dall'elettrolita. La densità di potenza è dipendente dalla resistenza

equivalente, che a sua volta è strettamente legata alla conducibilità dell'elettrolita. La facilità con cui vengono accumulate le cariche sulla superficie del carbone attivo dipende dalla accessibilità degli ioni ai pori dello stesso, quindi bisogna prestare particolare attenzione ad ottimizzare la grandezza dei pori in funzione della grandezza degli ioni dell'elettrolita. Elettrolita che per questo tipo di dispositivo può essere organico, acquoso o solido.

L'interesse attorno ad essi è dettato dal fatto che rappresentano caratteristiche intermedie rispetto alle batterie elettrochimiche e ai condensatori di costruzione tradizionale. Le batterie, infatti, sono costituite da un'elevata densità di energia e una bassa densità di potenza e quindi risultano adatte a processi di carica e scarica lenti (quindi della durata di ore). I condensatori tradizionali presentano, invece, una bassa densità di energia e un'elevata densità di potenza e possono essere utilizzati in processi di carica e scarica molto rapidi (frazioni di secondo). I supercondensatori per la loro natura intermedia di densità di energia e di potenza, sono adatti a processi di carica e scarica di durata intorno al minuto.

Quindi le principali applicazioni di tali dispositivi riguardano: energie rinnovabili soprattutto nell'ambito degli impianti eolici, UPS (Uninterruptible Power Supply) industriali, automotive, trasporto ferroviario e movimentazione industriale [13] [16].

## 2.2.2. Accumulo di Energia Meccanica

### 2.2.2.1. Pompaggio Idraulico

Il pompaggio idraulico o PHS (Pumped Hydroelectric Storage) è il sistema di accumulo più utilizzato su larga scala. Il PHS solitamente consiste di:

- Due serbatoi posti ad altezza differente
- Un unità adibita al pompaggio dell'acqua in alta quota (per accumulare elettricità sotto forma di energia idraulica potenziale durante le ore non di punta)
- Una turbina per generare elettricità (quindi converte l'energia potenziale in elettricità durante le ore di picco).

In pratica i sistemi PHS trasferiscono acqua nei momenti di minor richiesta, dal bacino a bassa a quello ad alta quota (mediante l'utilizzo di pompe), per poi convertire nuovamente l'energia idraulica accumulata in energia elettrica nelle ore di maggiore domanda.

In Fig. 2.2 è possibile vedere lo schema di un impianto di pompaggio idraulico, che riassume quanto detto sulla struttura dei PHS.

I sistemi di accumulo PHS hanno un'efficienza di conversione che varia dal 65 al 80%.



**Fig. 2.2 – Schema di un impianto di pompaggio idraulico [3]**



Chiaramente la capacità di accumulo dipende da due fattori ovvero il dislivello tra i due serbatoi e il volume dell'acqua accumulata.

Il PHS è una tecnologia matura con grandi volumi, lunghi periodi di accumulo, alta efficienza e costi di capitale relativamente bassi per unità di energia. A causa della piccola evaporazione e penetrazione, il periodo di accumulo nei PHS può variare tipicamente dalle ore ai giorni e addirittura fino ad anni. Tenendo conto dell'evaporazione e delle perdite di conversione si ha che dal 71% al 85% dell'energia elettrica viene usata per pompare l'acqua al serbatoio superiore, per poi essere recuperato. La taglia tipica dei PHS è di 1000 MW (100 MW – 3000 MW) e le infrastrutture continuano ad essere installate ad un tasso che va al di sopra dei 5 GW all'anno. La taglia dei PHS è la più alta in confronto a tutti gli altri sistemi di accumulo esistenti. Infatti rappresenta il 3% della capacità totale di generazione di elettricità e il 99% della capacità di elettricità accumulabile [3] [7] [13].

Tuttavia nella valutazione economica del sistema bisogna considerare il valore dell'energia restituita, poiché tale valore dipende non solo dal rendimento netto dell'operazione di pompaggio (compresa la valutazione delle perdite nella fase di accumulo e nella fase di turbinaggio), ma anche dagli vantaggi/svantaggi connessi con il fatto che, il recupero dell'energia accumulata con il pompaggio durante le ore di punta, è accompagnato da una riduzione di carico (incremento del consumo specifico) delle unità che normalmente sono utilizzate per soddisfare i picchi di richiesta. Infatti in base a queste osservazioni possono avvenire due possibili scenari: l'utilizzo dell'energia accumulata con il pompaggio permette di tenere spenti, durante le ore di punta, quegli impianti che solitamente vengono utilizzati per soddisfare i picchi di richiesta (es. gruppi turbogas), oppure la restituzione dell'energia accumulata avviene a spese degli impianti che costituiscono il parco di regolazione (i quali provvedono, durante la notte, ad alimentare il pompaggio) riducendone la potenza prodotta durante il giorno. Alla luce di tutto questo appare ovvio che il valore dell'energia restituita assume un significato differente a seconda che ci si trovi nel primo o secondo scenario. Infatti nel primo caso, il valore è legato al rendimento di conversione degli impianti turbogas spenti e quindi solitamente è abbastanza elevato. Nel secondo scenario la riduzione di potenza imposta al parco termoelettrico a causa del recupero di energia

accumulata con il pompaggio, fa lavorare le unità termoelettriche con rendimenti di conversione peggiori.

Quindi per determinare la convenienza all'uso di un sistema PHS bisogna considerare il rendimento totale dell'operazione e il rapporto fra il costo incrementale del parco durante le ore di pompaggio e quello durante le ore di turbinaggio. Ad esempio se viene assorbita dalla rete 1 MWh, viene accumulata nel serbatoio una quantità di energia pari a  $1 \eta_p$  MWh (dove  $\eta_p$  è il rendimento di pompaggio). Mentre nella fase di turbinaggio, la restituzione dell'energia accumulata avviene tenendo conto del rendimento delle turbine idrauliche ( $\eta_t$ ) e vale quindi  $1 \eta_p \eta_t$  MWh.

Il costo di produzione di 1 MW assorbito dalle pompe per un'ora durante la notte equivale a:

$$\Delta L_N = IL_N 1$$

Con  $IL_N$  costo incrementale dell'impianto termoelettrico che deve aumentare con la produzione di 1 MW.

Mentre il costo che richiederebbe produrre  $1 \eta_p \eta_t$  MW sempre per un'ora (durante il giorno) se non ci fosse l'impianto di turbinaggio equivale a:

$$\Delta L_G = IL_G \eta_p \eta_t 1$$

Quindi il sistema risulta vantaggioso quando si ha la seguente relazione:

$$\Delta L_N = IL_G < \Delta L_G = IL_G \eta_p \eta_t$$

Quindi considerando  $\eta_{PT} = \eta_p \eta_t$  si ha:  $\frac{IL_N}{IL_G} < \eta_{PT}$  [10]

## **2.2.2.2. Accumulo con Aria Compressa**

I sistemi di accumulo con aria compressa o CAES (Compressed Air Energy Storage) sono l'unica altra tecnologia commerciale a disposizione (dopo i PHS) in grado di accumulare una grande quantità di energia (al di sopra dei 100 MW con una singola unità).

Il CAES è costituito principalmente da cinque componenti (come mostra la Fig. 2.3):

- Un motore/generatore.
- Un compressore ad aria di due o più fasi con un intercooler e post refrigeratore, per raggiungere l'economia di compressione e ridurre l'umidità contenuta nell'aria compressa.
- Un treno turbine, contenente sia una turbina ad alta e una ad bassa pressione.
- Un contenitore per immagazzinare l'aria compressa.
- Apparecchiature di controllo e dispositivi ausiliari come quelli per lo stoccaggio del combustibile e le unità di scambiatori di calore.

I CAES sono composti da due parti separate: una adibita alla compressione e una all'espansione. Durante i periodi con bassa domanda, l'energia è accumulata comprimendo l'aria in un piccolo spazio (solitamente in un serbatoio sotterraneo), tipicamente a 4,0-8,0 MPa. Per estrarre l'energia accumulata, l'aria compressa viene prelevata dal serbatoio, riscaldata e quindi espansa attraverso la turbina collegata al generatore; l'aria in uscita dalle turbine viene usata per preriscaldare l'aria in ingresso tramite uno scambiatore di recupero. Solitamente questa tipologia di impianto per produrre 1 kWh di elettricità necessita di 0,75 kWh di energia di compressione e 4200 kJ di carburante.

I CAES, essendo composti da due parti separate, risultano vantaggiosi per quelle tipologie di impianto che hanno un carico che varia significativamente durante il giorno e che hanno costi che variano in funzione del livello di generazione o con il momento del giorno. Quindi risultano vantaggiosi rispetto ai convenzionali cicli con turbina a combustione, nei quali circa il 55-70% della potenza dell'espansore è utilizzata per muovere il compressore. Inoltre questa loro separazione permette al compressore e al

gruppo di espansione di operare in tempi diversi, quindi possono essere configurati per sostenere frequenti avvii e shut-down.

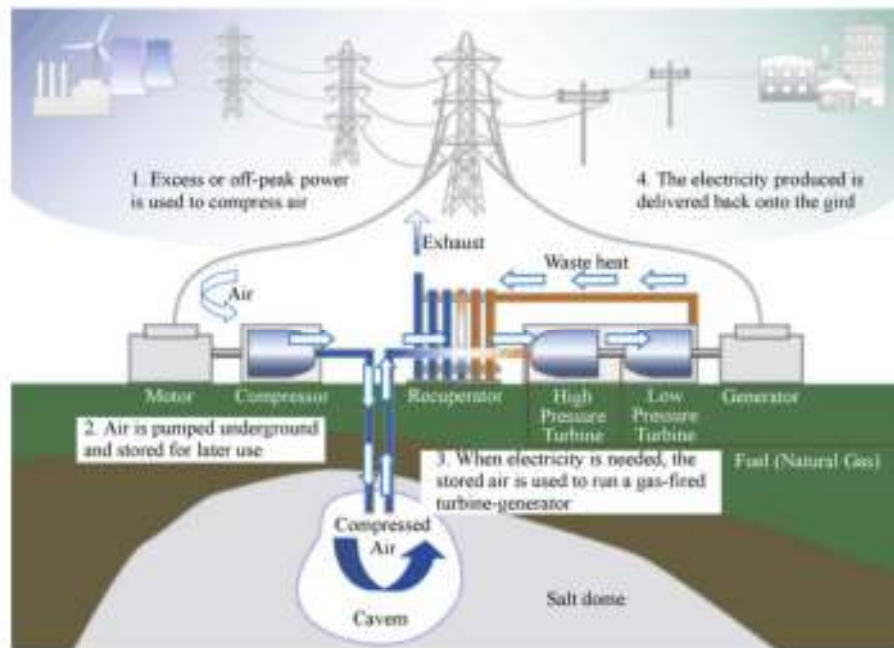
I CAES hanno periodi di accumulo relativamente lunghi, bassi costi di capitale e alta efficienza e la loro taglia è tra 50-300 MW. Tutte queste caratteristiche risultano superiori rispetto alle altre tecnologie di accumulo ad eccezione dei PHS. L'efficienza dell'accumulo dei CAES è dell'ordine del 70-89% e i costi di capitale dipendono dalle condizioni di stoccaggio sotterraneo e tipicamente si aggirano attorno ai 400 \$ e 800 \$ per kW.

Nel mondo ci sono due unità CAES, una ubicata ad Huntorf, Germania ed è operativa dal 1978 ed è in grado di generare 290 MW per 2 ore. L'impianto mostra un'eccellente performance con il 90% di disponibilità e il 99% di affidabilità di avvio.

Il secondo impianto CAES si trova a McIntosh in Alabama ed è in funzione dal 1991 ed è in grado di generare 110 MW.

Ci sono molti altri impianti CAES in fase di costruzione come quello a Norton, Ohio ( $9 \times 300$  MW), Markham, Texas ( $4 \times 135$  MW) e molti altri.

Come i PHS, il più grande ostacolo nella loro implementazione è quello di trovare una zona geografica idonea alla loro realizzazione, quindi sono fattibili economicamente solo per centrali elettriche che hanno vicino miniere di rocce, caverne di sale, falde acquifere o giacimenti di gas esauriti. Inoltre i CAES presentano lo svantaggio che non sono sistemi indipendenti e devono essere associati ad impianti a turbine a gas. Quindi associato anche all'uso di combustibili fossili e alle emissioni inquinanti, i CAES risultano essere una tipologia di impianto poco interessante. Alla luce di questo al momento sono allo studio nuove tipologie di impianto che includono Small Scale CAES, adiabatica avanzata CAES (AACAES) con stoccaggio di energia termale (TES) e stoccaggio di aria compressa con umidificazione (CASH).



**Fig. 2.3 – Schema di un impianto di compressione dell'aria [3]**

Sostanzialmente i dispositivi CAES possono differire in base al tipo di accumulo: adiabatico o diabatico.

Ad oggi la soluzione adiabatica risulta una delle più interessanti in quanto tutto il calore della compressione è trattenuto nel serbatoio, isolato dall'ambiente esterno, e poi rilasciato con l'espansione, incrementando l'efficienza complessiva fino al 70%. Tuttavia si continua a preferire la soluzione diabatica (calore prodotto dalla compressione è dissipato da un intercooler e solo nella fase di produzione, l'aria è riscaldata prima dell'espansione), poiché pur avendo rendimenti più bassi rispetto al sistema ad accumulo adiabatico sono più facilmente realizzabili [13] [3].

### 2.2.2.3. Volani

La batteria a volano o FES (Flywheel Energy Storage) è un dispositivo elettromeccanico finalizzato all'accumulo di energia cinetica rotazionale.

I volani sono utilizzati per accumulare energia per migliaia di anni sfruttando il momento angolare di una massa rotante. Infatti l'idea alla base di questo dispositivo è quello di accumulare energia ponendo in rapida rotazione un volano realizzando quindi una batteria inerziale. Quindi questo dispositivo risulta molto interessante poiché permette di accumulare grandi quantità di energia in un oggetto “piccolo” rispetto ad altri sistemi di accumulo.

La capacità di un volano come sistema di accumulo può essere usato accoppiato con attività di generazione distribuita o in una configurazione ibrida unita ad altri dispositivi di accumulo (ad esempio le batterie).

Durante il carico il volano viene fatto girare da un motore; durante lo scarico lo stesso motore agisce come un generatore producendo elettricità, dall'energia rotazionale del volano.

L'energia totale prodotta dal volano dipende dalla taglia e dalla velocità del rotore e il livello di potenza dipende dal motore.

Inoltre l'energia immagazzinata si può ricavare dalla relazione:

$$W = \frac{1}{2} J \omega^2 \quad [J]$$

In cui “ $\omega$ ” corrisponde alla velocità angolare espressa [rad/s] e “J” rappresenta il momento d'inerzia della massa rotante [kg·m<sup>2</sup>].

I sistemi a volano più avanzati hanno rotori costruiti con fibra di carbonio ad alta resistenza sospesi tramite effetti magnetici nel vuoto e rotanti a velocità fra i 20000 ed i 50000 giri al minuto.

Quindi il più grande vantaggio dei volani rispetto alle batterie consiste nel fatto che essi hanno un lungo tempo di vita capace di sostenere centinaia di migliaia di cicli di carica-scarica. Infatti questo tipo di sistemi può essere utilizzato come accumulo sulla rete per

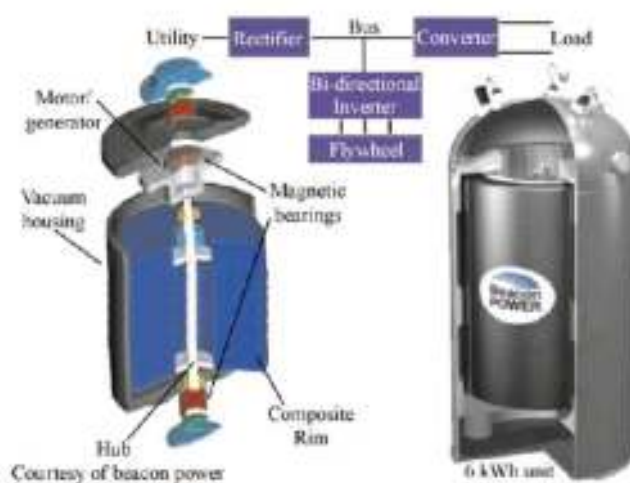
il livellamento dei carichi grazie alla rapidità di scarica e carica oppure per immagazzinare l'energia prodotta da fonti rinnovabili non programmabili quali il solare e l'eolico.

Un sistema a volano è normalmente composto da un rotore sospeso fra cuscinetti all'interno di una camera a vuoto per ridurre l'attrito e connesso ad un generatore elettrico.

I volani di prima generazione erano composti da grandi rotori di acciaio posti su cuscinetti meccanici mentre nei sistemi più recenti si utilizzano rotori costruiti da compositi in fibra di carbonio con maggiore resistenza alla tensione e circa mille volte più leggeri. Inoltre nei volani di ultima generazione possono anche essere utilizzati sistemi magnetici per la sospensione del rotore riducendo ulteriormente l'attrito, ma per realizzarli sono necessari materiali superconduttori, i quali richiedono di essere refrigerati a temperature molto basse per poter svolgere la loro funzione, incrementando di conseguenza la complessità e il costo di questo sistema di accumulo.

L'efficienza dei volani è alta e si aggira attorno a 90-95% con capacità tipiche fra i 3 kWh ed i 130 kWh e con un altissima vita attesa (cicli di carica e scarica fino alla  $10^7$ ), alta densità di energia (115 Wh/kg) e una grande potenza massima estraibile.

In linea di massima è una tecnologia ancora a livello sperimentale, ma al momento attuale esistono molte applicazioni altamente specialistiche (l'uso del volano come accumulatore di energia è stato introdotto nel 2009 nelle competizioni automobilistiche con l'uso del KERS) [13] [18] [3].



**Fig. 2.4 – Volano [3]**

I volani possiedono, come visto, grandi potenzialità, infatti messi a confronto con le batterie si ha il vantaggio che essi non sono influenzati negativamente da cambiamenti di temperatura e non sono soggetti ai tanti problemi chimici delle batterie ricaricabili. Inoltre il volano risulta essere meno pericoloso per l'ambiente essendo costruito per la maggior parte con materiali inerti; questi sistemi permettono, anche di ricavare facilmente l'energia accumulata operando una semplice misura della velocità del rotore. Un altro importante vantaggio dei volani è il potenziale periodo di vita infinito, mentre una batteria in confronto a un periodo di vita notevolmente inferiore (ad esempio una batteria al litio funzionerà in media per circa 36 mesi).

Tuttavia rispetto alle batterie hanno lo svantaggio che sono soggetti ad usura ed alcuni componenti come i cuscinetti andranno sostituiti con il passare del tempo. Anche se con i volani di ultima generazione si stanno sviluppando cuscinetti magnetici sospesi nel vuoto, ottenendo così sistemi non soggetti ad usura, quindi riducendo la necessità di manutenzione. In questo modo i volani riescono ad allinearsi alle batterie, in quanto queste ultime hanno il vantaggio che essendo sistemi sigillati, non necessitano di grande manutenzione.



## **2.2.3. Accumulo di Energia Chimica**

### **2.2.3.1. Batterie**

Le batterie ricaricabili/secondarie sono la più vecchia forma di accumulo di elettricità, che immagazzina energia sotto forma di energia chimica.

Essi immagazzinano l'energia elettrica in forma elettrochimica, e sono caratterizzati da reazioni di conversione totalmente reversibili. Il loro funzionamento sia in fase di carica che in fase di scarica è riconducibile a reazione elettrochimiche di ossidoriduzione. Quando una batteria è collegata ad un carico elettrico, l'elettrodo positivo (catodo) si riduce, acquistando elettroni, invece l'elettrodo negativo (anodo) si ossida, cedendo elettroni, mentre all'interno dell'elettrolita gli ioni positivi si muovono verso il catodo e gli ioni negativi verso l'anodo. Durante il processo di carica i moti degli ioni si invertono e gli elettrodi recuperano gradualmente il loro stato di ossidazione iniziale. Il materiale impiegato per realizzare gli elettrodi e il tipo di elettrolita individuano la coppia elettrochimica con cui viene normalmente denominato l'accumulatore in questione.

Le batterie sono in un qualche modo ideali per le applicazioni che si occupano di accumulo di energia elettrica. Esse non solo forniscono flessibilità di carburante e benefici ambientali, ma offrono anche molti vantaggi operativi per la fornitura di elettricità. Inoltre possono rispondere a rapidi cambiamenti di carico e ammettere la cogenerazione e/o l'energia proveniente da terze parti, aumentando così la stabilità di sistema. La costruzione di una batteria secondaria è facilitata da bassi lead time e dalla loro modularità. Tuttavia fino a poco tempo fa l'accumulo di energia tramite batteria era poco usata a causa della loro bassa densità di energia, piccola capacità di potenza, alti costi di mantenimento, un breve ciclo di vita, una limitata capacità di scarica e la presenza di materiale tossico all'interno delle stesse.

Le principali batterie utilizzate nelle applicazioni che si occupano di accumulo di energia sono le seguenti:

- Batterie al piombo
- Batterie al nichel-cadmio
- Batterie allo solfuro di sodio
- Batterie al nichel cloruro di sodio
- Batterie al litio

### **2.2.3.1.1. Batterie al Piombo**

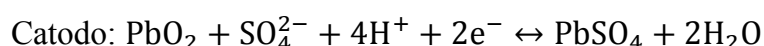
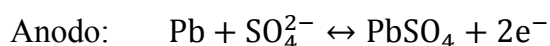
Le batterie al piombo sono state inventate nel 1859 e pur essendo il sistema di accumulo di energia chimica meno recente, sono quelle più usate tra i dispositivi elettrochimici ricaricabili. Le caratteristiche che rendono questa tipologia di batteria una delle più utilizzata, sia nelle applicazione industriali, che nella generazione distribuita sono l'alta disponibilità di piombo, il basso costo, una tecnologia relativamente semplice e un'affermata e buona affidabilità.

Ciononostante hanno anche molti aspetti negativi tra cui una vita attesa abbastanza bassa, una densità di energia e di potenza non eccessivamente elevate, che ha come conseguenza la necessità di un ampio ingombro superficiale, la necessità di installare sistemi di ventilazione adeguati dal momento che in fase di ricarica si può avere la produzione di idrogeno ai morsetti. Inoltre uno degli aspetti più critici nella gestione di una batteria di accumulatori al piombo è legato al fatto che il rendimento amperometrico è inferiore all'unità, e questo significa che si hanno delle complicazioni nella misura dello stato di carica.

La cella elementare di un accumulatore al piombo è costituita da un elettrodo negativo di piombo metallino, un elettrodo positivo di biossido di piombo e l'elettrolita è una soluzione acquosa di acido solforico, circa il 37% in peso, con elevata conducibilità ionica. Alla reazione di carica di sovrappone un'altra reazione, che in termini macroscopici, produce l'elettrolisi dell'acqua, con liberazione di idrogeno all'elettrodo negativo ed ossigeno all'elettrodo positivo. Questo fenomeno si manifesta quando la

cella si avvicina alla completa ricarica e la tensione ai morsetti aumenta oltre un certo valore, quindi raggiunge la tensione di gassificazione. Questa reazione ha come conseguenza la riduzione del rendimento di ricarica, il consumo di acqua dell'elettrolita e la produzione di gas, che possono formare delle miscele potenzialmente esplosive.

Nella batteria al piombo avvengono le seguenti reazioni chimiche:



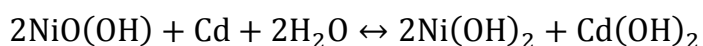
Le batterie al piombo hanno un basso costo (300-600 \$/kWh) e un'alta affidabilità ed efficienza (70-90%).

Le sue applicazioni nell'ambito della gestione dell'energia risultano essere limitate, a causa dei brevi cicli di vita (500-1000 cicli) e bassa densità di energia (30-50 Wh/l) a causa dell'alta densità del piombo e picchi di potenza specifica di 20-40 W/kg (per applicazioni per la trazione elettrica stradale si raggiungono anche picchi di 70-80 W/kg). Inoltre le batterie al piombo hanno anche prestazioni poco soddisfacenti a basse temperature e quindi richiedono una gestione termica del sistema. La forza elettromotrice della cella al piombo è nominalmente di 2 V. In realtà il suo valore dipende da molti fattori quali la densità dell'elettrolita, la temperatura, lo stato di carica, la corrente circolante, lo stato di invecchiamento. Un altro fattore importante da tenere in considerazione nella valutazione di questo tipo di batterie è quello dell'auto-scarica, in quanto si ha causa di varie reazioni parassite che a loro volta consumano lentamente le cariche presenti e portano nel tempo alla scarica completa della batteria. In condizioni normali l'auto-scarica determina una riduzione della carica della batteria pari a circa il 2-3% al mese.

Nonostante tutto le batterie al piombo sono usate in molte applicazioni commerciali come il sistema 8,5 MWh/1 h nell'impianto BEWAG a Berlino in Germania e molte altre ancora. In particolare attualmente si sta cercando di sviluppare nuove tipologie di batterie che abbiano un miglior tempo di vita, dato dallo sviluppo di nuove tipologie di elettrodi, su una miglior stima dello stato di carica della batteria e sullo sviluppo di sistemi di gestione [3] [17].

### 2.2.3.1.2. Batterie al Nichel-Cadmio

Le batterie al Nichel-Cadmio (NiCd) sono composte da un elettrodo positivo costituito da dell'idrossido di nichel, un elettrodo negativo di idrossido di cadmio, un separatore e un elettrolita alcalino. Solitamente le batterie NiCd hanno un contenitore metallico con una piastra di tenuta dotata di valvola di sicurezza auto-sigillante. L'elettrodo positivo e quello negativo sono isolati mediante il separatore e sono arrotolati in una spirale all'interno del contenitore. La reazione chimica che avviene in questa tipologia di batteria è la seguente:



Anche in questo tipo di batterie sono presenti delle reazioni parassite, che portano allo sviluppo di gas durante la ricarica, in particolare in prossimità della piena carica si ha ossigeno all'elettrodo positivo e idrogeno al negativo. Quindi queste reazioni comportano una perdita di carica e di energia e la necessità di periodici rabbocchi con acqua negli accumulatori non ermetici.

Le NiCd hanno un alta densità di energia (50-75 Wh/kg), una forte affidabilità e bassi requisiti di manutenzione, una tensione nominale di 1,2V, ma come tutte le batterie hanno il problema di essere caratterizzati da pochi cicli di vita (2000-2500). Ciononostante rispetto alle batterie al piombo risultano più idonee per strumenti elettrici, dispositivi portatili, luci di emergenza, UPS, telecomunicazioni e generatori di avvio. Anche se nell'ultimo periodo sui dispositivi mobili, come cellulari e laptop, sono stati sostituiti da altri dispositivi elettrochimici.

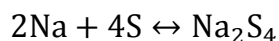
Lo svantaggio principale connesso a questo tipo di batteria sono gli alti costi (~ 1000\$/kWh) a causa dei dispendiosi processi di produzione. Inoltre il cadmio è un metallo tossico, quindi rende problematico lo smaltimento delle stesse. Infine le batterie NiCd soffrono di un "effetto di memoria", ovvero che riescono ad effettuare una carica completa, solo dopo una serie di scarichi completi. Tuttavia delle buone procedure di gestione delle batterie possono aiutare a mitigare questi effetti.

Il sistema a NiCd ha raggiunto un significativo rilievo in termini della sua applicazione nella "batteria più grande del mondo", nella Golden Valley, a Fairbanks in Alaska. È

composto da quattro stringhe di batterie, ognuna di 3440 celle, con una tensione della stringa di 5200 V. il sistema è tarata a 27 MW per 15 minuti, 40 MW per 7 minuti e con una limitazione finale di 46 MVA imposta dal convertitore. Le batterie sono progettate per eseguire 100 scarichi completi e 500 parziali, all'interno di un sistema configurato per essere operativo per 20 anni [3] [17].

### **2.2.3.1.3. Batterie al Solfuro di Sodio**

Una batteria di solfuro di sodio (NaS) è costituita da zolfo liquido (fuso) all'elettrodo positivo e da sodio liquido a quello negativo separati da un elettrolita solido di  $\beta$ -allumina (ossido di alluminio). L'elettrolita permette solo agli ioni positivi di sodio di attraversarlo e li combina con lo zolfo per formare polisolfuri di sodio. Quindi si ha la seguente reazione elettrochimica:



Durante la fase di scarica gli ioni positivi  $\text{Na}^+$  fluiscono attraverso l'elettrolita e gli elettroni fluiscono nel circuito esterno della batteria producendo circa 2.0 V. Si tratta di un processo reversibile e la batteria viene mantenuta ad una temperatura di 300-350°C. Anche le batterie NaS hanno un tempo di vita che si aggira attorno ai 2500 cicli, mentre hanno un'energia e una densità di potenza che varia rispettivamente da 150-240 J e 150-230 W/kg, un'efficienza del 75-90% ed infine una capacità di impulso di potenza sei volte maggiore rispetto alla condizione continua (per 30s). Quindi il loro punto di forza risiede nell'energia specifica molto più elevata degli altri accumulatori con elettrolita acquoso (circa quattro volte quello di una batteria al piombo).

Per questi motivi le batterie NaS risultano economicamente convenienti se usate in combinazione con applicazioni inerenti al “peak shaving” e alla qualità dell'energia.

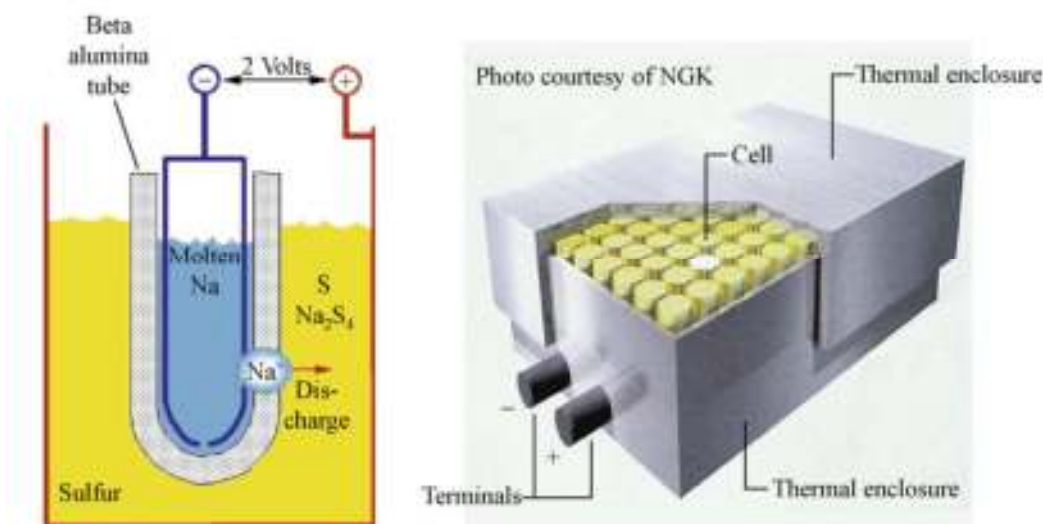
Inoltre un altro vantaggio che fornisce la batteria NaS è che non avendo reazioni parassite non si ha nessun effetto di autoscarica, aggiunto al fatto che l'elettrolita solido è un perfetto isolante elettronico, e il fatto che la capacità della cella è indipendente dal

regime di scarica e dalla temperatura. In generale le prestazioni della batteria non sono influenzate dalla temperatura ambiente, grazie all'elevata coibentazione termica.

La tecnologia delle batterie NaS è stata dimostrata in oltre 30 siti in Giappone totalizzando più di 20 MW con energia accumulata per 8 ore giornaliere di “peak shaving” e in molti altri siti. Inoltre sono in fase di valutazione altre applicazioni nel mercato americano.

Una delle maggiori problematiche sta nel fatto che trattandosi di una batteria ad alta temperatura essa ha bisogno di una coibentazione termica particolarmente efficace per diminuire la dispersione termica. Essa è inoltre dotata di un sistema di riscaldamento interno che si attiva quando la temperatura scende sotto un certo limite. Con la batterie a riposo l'autonomia termica può essere di qualche giorno, ma non infinita. Quindi si ha la necessità di avere il sistema di riscaldamento attivo e di avere la batteria collegata alla rete elettrica per alimentarlo.

Inoltre si hanno costi di capitale iniziale elevati, all'incirca 2000 \$/kW e 350 \$/kWh, ma sono cifre che si dovrebbero ridurre in futuro con l'aumento della produzione [3] [17].



**Fig. 2.5– Batteria NaS [3]**

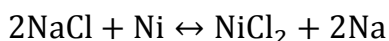
#### 2.2.3.1.4. Batterie al Cloruro di Sodio Nichel

Le batterie al cloruro di sodio di nichel sono meglio conosciute con l'acronimo di ZEBRA (Zero Emission Battery Research Activities), sono molto simili alle batterie NaS, ma sostanzialmente più sicure. Infatti per questo motivo le NaS sono impiegate in applicazioni stazionarie, generalmente di grossa taglia (peak shaving, load levelling), in cui non ci sono rischi di crash di tipo meccanico, mentre la batteria ZEBRA è utilizzata nella trazione elettrica stradale.

È un sistema ad alta temperatura (circa 300 °C) e usa cloruro di nichel all'elettrodo positivo, ed è caratterizzato per la capacità di operare in un ampio intervallo di temperature (-40 °C a +70 °C) senza raffreddamento.

Nella batteria ZEBRA i due elettrodi si trovano allo stato fuso e sono divisi da un separatore di materiale ceramico, la  $\beta$ -allumina, che consente il passaggio ionico. L'elettrodo positivo è costituito da cloruro di nichel e si trova immerso in un elettrolita liquido costituito da una soluzione di tetracloroalluminato di sodio, mentre l'elettrodo negativo è costituito da sodio.

La reazione chimica che avviene all'interno di questa batteria è la seguente:



Confrontandole con le batterie NaS, queste possono resistere a limitati sovraccarichi e scarichi e hanno potenzialmente migliori caratteristiche di sicurezza e un'alta tensione di cella, di circa 2.58 V. Gli svantaggi riguardano la loro bassa densità di energia (1200 Wh/kg) e densità di potenza (150 W/kg), nonostante rappresentino un miglioramento rispetto alle batterie al piombo.

Per ottenere una struttura omogenea ed affidabile la cella elementare è in genere di dimensione ridotta, avendo di conseguenza una piccola capacità.

Quindi per ottenere una batteria di una certa capacità complessiva ed una certa tensione ai morsetti, si ricorre a collegamenti in serie e parallelo di un numero elevato di celle elementari.

L'involucro della batteria, trattandosi di batterie ad alta temperatura, ha un'adeguata coibentazione termica, per consentire di minimizzare l'energia necessaria per riscaldare

e tenere caldi gli elementi e ridurre lo scambio termico con l'ambiente circostante. Le reazioni che avvengono al suo interno non determinano la produzione di gas, riducendo il problema di ventilazione del locale batterie per diluire eventuali emissioni pericolose. Il rendimento energetico della batteria è molto elevato, con valori che variano dall'80 al 93% a seconda del ciclo di lavoro.

Come per le batterie NaS le prestazioni della batteria non sono influenzate dalla temperatura ambiente, come conseguenza dell'elevata coibentazione termica ed il rendimento amperometrico è praticamente unitario.

Al momento sono in fasi di sviluppo delle batterie ZEBRA per veicoli elettrici e per applicazioni per l'accumulo di energia da risorse rinnovabili [3] [17].

### **2.2.3.1.5. Batterie al Litio**

Una delle tecnologie di accumulo elettrochimico più promettente è rappresentata dalle batterie al litio, che ha avuto negli ultimi anni uno sviluppo molto rapido spinto in parte dalla possibilità di impiego nell'alimentazione dei veicoli elettrici e che ora trova le prime applicazioni anche nello stazionario.

Le batterie al litio possono essere suddivise in tre categorie. Le più diffuse e tecnicamente mature sono le batterie agli ioni di litio con elettrolita liquido (comunemente dette litio-ioni). In commercio sono disponibili comunemente batterie litio-ioni di piccola taglia che sono diventate lo standard indiscusso per l'alimentazione di piccoli dispositivi portatili, come ad esempio smartphone e tablet, mentre le celle di taglia maggiori sono prodotte in modo limitato e per applicazioni specifiche.

Accanto a queste si stanno oggi diffondendo anche le celle litio-ioni-polimeri, che hanno un elettrolita solido di tipo polimerico e rappresentano minori rischi in termini di sicurezza.

La terza tipologia sono le celle litio metallo-polimeri, in cui il litio è in forma metallica, allo stato liquido, che però hanno uno sviluppo limitato perché presentano maggiori problemi di sicurezza e al momento non sono commercialmente disponibili.

La ricerca nel settore delle celle al litio è molto attiva, in particolare negli ultimi anni, e si propone il miglioramento o lo sviluppo di nuovi materiali elettrodici ed elettrolitici,



il miglioramento delle prestazioni, della vita attesa e dell'affidabilità. Tra i vari obiettivi vi è anche l'aumento della capacità delle celle: al momento infatti il grosso della produzione delle batterie al litio è assorbito dal mercato dell'elettronica di consumo e le celle prodotte sono di taglia limitata, ma la prospettiva di sviluppo e di impiego delle celle per la propulsione dei veicoli elettrici e nel sistema elettrico ha portato alcuni produttori a sviluppare celle di taglia medio grande.

Esistono diverse tipologie di batterie litio-ioni ma sono caratterizzate da una struttura comune.

Il catodo di questo tipo di batteria è costituito da un ossido di metallo di litio ( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMO}_2$ ,  $\text{LiNi}_2$  ecc.), che garantisce una struttura a strati o a tunnel dove gli ioni di litio possono essere inseriti ed estratti facilmente, e l'anodo è fatto di grafite con una struttura a strati. Un elettrolita liquido o polimerico permette la conduzione degli ioni di litio e agisce da collegamento tra l'elettrodo positivo e quello negativo, che risultano tra loro separati da un opportuno strato isolante elettronico costituito solitamente da poliolefina. Le reazioni elettrochimiche variano a seconda delle diverse tipologie di cella. La tensione a circuito aperto è di 3,6 V.

Quando la batteria è carica, gli atomi di litio nel catodo diventano ioni e migrano attraverso l'elettrolita verso l'anodo di carbone, dove questi vengono combinati con gli elettroni esterni e poi depositati tra gli strati di carbonio come atomi di litio. Questo processo è invertito durante il processo di scarico. La batteria agli ioni di litio possiede numerosi vantaggi soprattutto in termini di energia specifica tra 130 – 180 Wh/kg, corrispondente a una densità di energia di 270 – 380 Wh/l (la più elevata tra tutti i sistemi di accumulo elettrochimici), ciclo di vita (10000 cicli) e l'efficienza è prossima al 100%. Inoltre la potenza specifica può arrivare a valori di picco di 1800 W/kg (con energia specifica ridotta), per celle specificatamente progettate per lavorare ad alta potenza. Il range di temperatura di lavoro è molto ampio e può variare dai -30 °C fino ai 60 °C.

Bisogna inoltre considerare che le batterie al litio sono sistemi ad elevata energia e quindi devono essere trattati con la massima cura. Gli abusi elettrici, meccanici e termici, possono determinare problemi come quello della fuga termica, che a sua volta comporta un danneggiamento della cella, gassificazione e rilascio di vapori infiammabili del solvente presente nell'elettrolita. Infatti per questo motivo questo tipo

di batterie possono essere dotate di un apparato di controllo elettronico, che ovviamente ne determina un aumento del costo, con cifre attorno al 600 \$/kWh.

Inoltre molta attenzione deve essere anche prestata al progetto e alla realizzazione della cella ed in particolare alla gestione di batterie costituite dal collegamento in serie e/o parallelo di più celle. Il collegamento di un numero elevato di elementi comporta una serie di criticità da affrontare. Infatti per questa tipologia di celle elettrochimiche è necessario l'uso di sistemi di bilanciamento delle tensioni di cella per evitare che, a causa della disomogeneità di comportamento, alcune celle si portino a lavorare con valori di tensione non ammissibili, causando situazioni di pericolo. La presenza di tali sistemi ha un forte impatto sui costi e sull'affidabilità complessiva della batteria.

Uno dei punti negativi delle batterie agli ioni di litio è che presenta un progressivo degrado, che si traduce in una riduzione della sua capacità, a partire dal momento di fabbricazione, indipendentemente dal numero di cicli di carica/scarica, quindi anche se non viene utilizzata.

Attualmente è in corso una rilevante attività di ricerca nel settore degli accumulatori al litio, concentrata sullo sviluppo di nuovi materiali di cella e di batterie di taglia maggiore (decine di kWh), soprattutto nel campo della trazione elettrica. Le applicazioni in ambito stazionario sono al momento limitate, ma le prestazioni offerte da questa tipologia di batterie le rendono interessanti anche in questo campo.

Ad esempio, avendo una densità di potenza molto elevata e una vita attesa lunga possono essere impiegate in applicazioni di Power Quality. Altri settori di impiego possono essere le telecomunicazioni, UPS, in accoppiamento a generatori a fonte rinnovabile e in generale nei casi in cui è necessario ridurre gli spazi, dal momento che hanno una densità di energia e di potenza molto elevate [3] [17].

### 2.2.3.2 Cella a Combustibile

Le celle a combustibile sono sistemi elettrochimici capaci di convertire l'energia chimica di un combustibile (di solito idrogeno) direttamente in energia elettrica, senza l'intervento intermedio di un ciclo termico, non sono influenzate dalle limitazioni imposte dal ciclo di Carnot e quindi riescono a raggiungere rendimenti di conversione più elevati rispetto a quelli delle macchine termiche convenzionali.

Una cella a combustibile funziona in modo analogo ad una batteria, in quanto produce energia elettrica attraverso un processo elettrochimico, tuttavia a differenza di quest'ultima consuma sostanze provenienti dall'esterno ed è quindi in grado di operare senza interruzioni, fino a che al sistema viene fornito combustibile (idrogeno) e ossidante (ossigeno e aria).

Una cella è composta da due elettrodi di materiale poroso, separati da un elettrolita. Negli elettrodi avvengono le reazioni di cella che consumano idrogeno e ossigeno, con produzione di acqua e passaggio di corrente elettrica nel circuito esterno. L'elettrolita ha la funzione di condurre gli ioni prodotti da una reazione e consumati dall'altra, chiudendo il circuito elettrico all'interno della cella. La trasformazione elettrochimica è accompagnata da produzione di calore, che è necessario estrarre per mantenere costante la temperatura di funzionamento della cella.

Una singola cella ha normalmente una tensione di 0,6-0,7 V e una densità di corrente compresa tra 300 e 800 mA/cm<sup>2</sup>. Quindi per ottenere la tensione o la potenza desiderata vengono messe più celle in serie, di conseguenza questo insieme di celle, connesse in serie tra loro, viene chiamato stack.

Esistono molte tipologie di celle a combustibile che solitamente si contraddistinguono in base all'elettrolita utilizzato. Inoltre l'elettrolita influenza fortemente: campo di temperatura operativo, il tipo di ioni e la direzione in cui si diffondono attraverso la cella, la natura dei materiali che costituiscono la cella a combustibile, la composizione dei gas reagenti, le modalità di smaltimento dei prodotti di reazione, le caratteristiche di resistenza meccanica e di utilizzo e la durata della cella.

Un impianto con celle a combustibile è costituito da tre sezioni principali:

- Una sezione di trattamento del combustibile (gas naturale, metanolo, gas prodotti dalla gassificazione del carbone, biogas), che converte lo stesso in un gas di sintesi contenente idrogeno purificato secondo le necessità imposte dal tipo di cella.
- Una sezione elettrochimica, costituita dalle celle che producono energia elettrica per via elettrochimica attraverso una reazione tra l'idrogeno alimentato all'anodo e all'ossigeno alimentato al catodo; la trasformazione elettrochimica è accompagnata da produzione di calore.
- Un sistema di condizionamento della potenza elettrica, che trasforma l'energia, prodotta sotto forma di corrente elettrica continua, in corrente alternata.

Completano l'impianto un sistema di regolazione e di recupero del calore, che può essere utilizzato sia all'interno dell'impianto (es. per il reattore di conversione del combustibile), che per utenze esterne di cogenerazione e un sistema di controllo che assicura il coordinamento delle diverse sezioni dell'impianto.

Inoltre possiedono un rendimento elettrico elevato (40-48% per impianti con celle a bassa temperatura, 60% per quelli con celle ad alta temperatura utilizzate in cicli combinati), possibilità di utilizzo di un'ampia gamma di combustibili, modularità, efficienza indipendente dal carico e dalle dimensioni dell'impianto, ridotto impatto ambientale e possibilità di cogenerazione [18] [3] [13].

### **2.2.3.2.1. Cella a Combustibile ad Idrogeno**

La cella a combustibile ad idrogeno usa idrogeno e ossigeno per produrre elettricità e acqua, ed inoltre nel caso reversibile, è in grado di sfruttare l'elettricità e l'acqua per produrre idrogeno e ossigeno. Nell'ultimo periodo questo sistema di accumulo ha ricevuto una grande attenzione soprattutto grazie alla sua capacità di integrarsi con sistemi per la produzione di energia rinnovabile.

La cella fondamentalmente è composta da un elettrolizzatore, per convertire l'energia elettrica (input) in idrogeno, un sistema di accumulo per l'idrogeno e un sistema di conversione dell'energia dell'idrogeno, per convertire l'energia chimica accumulata in idrogeno da energia elettrica. Inoltre esiste la possibilità di produrre idrogeno da processi termochimici o fotochimici utilizzando energia solare (anche se ancora in fase di sviluppo).

Tipici esempi di questo tipo di cella sono i PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells), cella a combustibile alcalini (Alkaline Fuel Cell), Regenerative Fuel Cell.

Le celle alcaline, usano un elettrolita costituito da idrossido di potassio ed operano a temperature tra 60 e 120°C. Hanno raggiunto un buon grado di maturità tecnologica soprattutto per usi speciali (applicazioni militari e spaziali). Le loro caratteristiche (richiedono gas di alimentazione estremamente puri) ne hanno limitato fortemente la diffusione, tanto che ad oggi non vi sono programmi di sviluppo in corso.

Le celle ad elettrolita polimerico, usano come elettrolita una membrana polimerica ad elevata conducibilità protonica e funzionano a temperature comprese tra 70 e 100°C; sono state sviluppate soprattutto per la trazione e la generazione/cogenerazione di piccola taglia (1-250 kW).

Inoltre nell'utilizzo delle celle a combustibile di idrogeno si hanno molti vantaggi tra cui l'alta densità di energia (0,6-1,2 kWh/kg), capacità di implementare sistemi all'interno di una vasta gamma di intervalli, da una gamma di kW fino ad una capacità di molti MW, sistema di carica indipendente, capacità di scarico e di accumulo, possibilità di una costruzione modulare associata all'eventualità di poter essere riconfigurata.

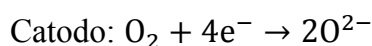
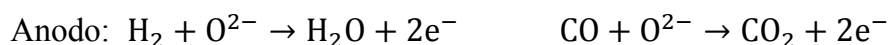
Nonostante questi grandi vantaggi posseggono il problema di avere un costo pari a 6-20 \$/kWh e soffrono di un efficienza relativamente bassa (20-50%) [3] [18].



**Fig. 2.6 – Stack di Celle ad Elettrolita polimerico [18]**

### 2.2.3.2.2. Celle a Combustibile ad Ossido Solido

Le celle ad ossidi solidi o SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) operano a temperatura elevata (800-1000 °C). Per le SOFC sono state proposte diverse configurazioni che si differenziano per forma della cella, dimensioni e spessore dei componenti e geometria dei canali di flusso per i gas reagenti. Attualmente la configurazione che viene più utilizzata è quella tubolare. I materiali costituenti i componenti della cella sono per lo più indipendenti dalla configurazione adottata: l'elettrolita è un materiale ceramico (ossido di zirconio stabilizzato con ossido di ittrio), l'anodo un cermet di ossido di nichel e ossido di zirconio ed il catodo un manganito di lantanio drogato con stronzio. La reazione che avviene è la seguente:



Essendo tutti i componenti allo stato solido, vengono eliminati i problemi di resistenza alla corrosione e di evaporazione tipici delle celle con elettrolita liquido. Grazie all'elevata temperatura non sono richiesti requisiti particolari per il combustibile, quindi non è necessario un sistema di conversione di quest'ultimo prima di alimentare la cella. Di conseguenza si possono realizzare sistemi in cui il combustibile può essere un gas naturale o un biogas o gas a carbone che può essere direttamente inviato in cella con notevoli semplificazioni impiantistiche. Grazie alle sue temperature elevate di esercizio può essere utilizzato nell'ambito di cicli in combinazione con turbine a gas, con un'efficienza del 60%. Sistemi ad alta efficienza che integrano SOFC e turbine a gas possono essere realizzati nell'intervallo di potenza da 250 kW ad oltre 25 MW, e rappresentano la soluzione a più alta efficienza per la generazione distribuita di energia elettrica. Per le sue caratteristiche risulta ad oggi la tecnologia con il più alto potenziale per essere competitiva sul mercato sia con un'unità di piccola taglia per usi portatili e residenziali (inferiori ai 5 kW), che con impianti da 15-20 MW ed oltre per la generazione di potenza distribuita. Inoltre si stanno anche sviluppando applicazioni nel campo della potenza ausiliaria nel settore della trazione.

Tuttavia restano ancora problemi da risolvere per quanto riguarda il degrado dei materiali e il loro assemblaggio [3] [18].



### 2.2.3.3. Flow Battery

Le flow battery sono un tipo di batteria ricaricabile, in cui gli elettroliti vengono fatti fluire attraverso una cella elettrochimica che converte l'energia chimica in elettrica. Tali batterie sono costituite principalmente di 3 parti:

- Lo stack dove avviene la reazione di ossido-riduzione
- I serbatoi in cui vengono stoccati gli elettroliti liquidi
- Il sistema di circolazione comprendente le tubazioni e le pompe necessarie a fluire gli elettroliti

La caratteristica principale di questo tipo di tecnologia è l'indipendenza tra l'energia stoccata e la potenza erogata: l'energia immagazzinata dipende infatti dal volume e dalla concentrazione di elettrolita contenuto nei serbatoi, la potenza invece è in funzione della superficie della membrana attraverso cui avviene lo scambio ionico e del sistema di conversione della potenza [20].

Solitamente le flow battery sono costituite da due semicelle, una anodica e una catodica, separate tra loro da una membrana in cui sono pompate simultaneamente i due elettroliti. Durante la fase di carica l'energia elettrica fornita viene utilizzata per far avvenire una reazione di riduzione in uno dei due elettroliti e una di ossidazione nell'altro. La membrana tra le due semicelle previene fenomeni di mescolamento dei due elettroliti e contemporaneamente permette il passaggio selettivo degli ioni coinvolti nelle reazioni redox.

Durante la fase di scarica l'energia chimica contenuta negli elettroliti è rilasciata durante la reazione inversa e l'energia elettrica può essere raccolta dal sistema. Durante la fase operativa l'elettrolita viene continuamente pompato nel circuito di circolazione tra reattore e serbatoi [19].

Le flow battery presentano i seguenti vantaggi: elevata vita operativa della membrana, componibilità del sistema la cui capacità può essere modificata semplicemente cambiando i serbatoi, possibilità di una ricarica veloce semplicemente sostituendo il liquido dei serbatoi, mancanza del problema della equalizzazione delle celle e basso costo dell'elettrolita. Mentre ha come svantaggi: bassa densità di energia/potenza,

elevato autoconsumo dovuto alla presenza di pompe, affidabilità del sistema che presenta pompe, valvole e sistemi di controllo elettromeccanico.

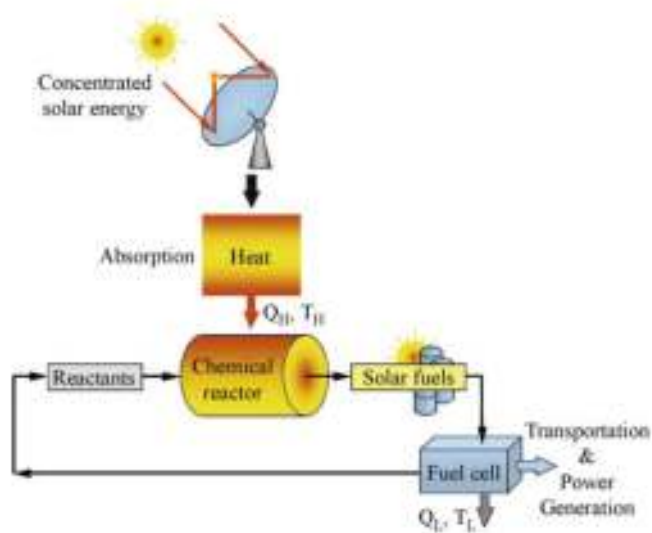
Le flow battery più utilizzate sono quelle a zinco-bromo e ai sali di vanadio [19] [3] [20].

#### **2.2.3.4. Solar Fuel**

I solar fuel sono ancora in fase di sviluppo, ma il loro principio di funzionamento è costituito dalla concentrazione della luce solare su una piccola zona con l'aiuto di specchi parabolici e quindi catturano l'energia radiativa usando ricevitori e reattori sostenibili, ottenendo così calore ad alte temperature per una trasformazione chimica endotermica e produrre un combustibile accumulabile e trasportabile. I combustibili possono essere accumulati o trasportati alle utenze mediante la generazione di elettricità.

In linea di principio l'energia immessa in un combustibile solare può essere fornita dall'elettricità; tuttavia la riconversione del calore recuperato dall'elettricità attraverso un ciclo Rankine potrebbe risultare con un'efficienza relativamente bassa. Il più grande vantaggio che possiede questo tipo di sistema è che l'efficienza di conversione per trasformare il solare in elettricità in un sistema ad energia solare con o senza sistema di accumulo è vicina allo zero. L'accumulo diventa una parte integrante del sistema e va sostituire componenti che avrebbero in ogni caso perdite di energia. Il risultato è, virtualmente, un sistema di accumulo di elettricità con una virtuale efficienza di accumulo vicina al 100%.

Inoltre con la sostituzione dei componenti si ha la possibilità di ridurre le dimensioni del motore termico per farlo funzionare ad un più alto fattore di capacità, il che significa che l'incremento dei costi può essere anche molto piccolo. I principali esempi di questo tipo di sistema sono i seguenti: solare idrogeno, solare metallico (solar metal) e il solar chemical heat pipe [3].



**Fig. 2.7 – Solar Fuel [3]**

## **2.2.4. Accumulo di Energia Termica**

Una delle più importanti forme di accumulo di energia è quella termica o TES (Thermal Energy Storage). L'applicazione di tali sistemi è molto usata nel riscaldamento e raffreddamento mediante biomasse o energia solare, per lo stoccaggio di energia ad alte temperature per la produzione di energia e nei processi industriali. Inoltre possono essere anche usati per incrementare la flessibilità all'interno del sistema energetico.

In sostanza i TES possono essere suddivisi in base ai cambiamenti dell'energia interna del materiale, come quelli termochimici, quindi in base al calore latente e il calore sensibile o una combinazione di questi.

L'efficienza stimata per questi tipi di sistema si aggira intorno al 60%. Questo tipo di sistema può accumulare una grande quantità di energia senza grandi rischi e non è soggetto a vincoli geologici. Le perdite relative all'auto-scarico sono relativamente piccole. Infatti se si considera un serbatoio di accumulo termico per 1000 kWh, sarebbe solo di 20 m in diametro e 20 in altezza, per un volume di 5000 m<sup>3</sup>. Inoltre i costi di investimento sarebbero relativamente bassi e quindi tutto ciò fornisce buone ragioni per procedere nello sviluppo di tale sistema [3].

### **2.2.4.1. Sistemi di Accumulo a Calore Sensibile**

I sistemi di accumulo a calore sensibile o SHS (Sensible Heat Storage) vengono realizzati aggiungendo energia ad un materiale (solido o liquido), per aumentarne la temperatura senza cambiare la sua fase. Nei SHS la quantità di calore accumulato dipende da quanto cambia la temperatura, dalla capacità termica del materiale e dalla quantità di materiale immagazzinato.

Come supporto all'accumulo possono essere utilizzati acqua, laterizi, sabbia, giacimenti di roccia, olii o terra. Insieme ad un contenitore e il dispositivo di input/output è collegato ad esso per fornire energia termica per l'applicazione prevista. Questi tipi di sistemi sono comunemente usati nelle abitazioni, come accumulatori di calore per l'acqua calda, ma sono impiegati anche negli impianti solari. L'acqua come materiale

di accumulo ha molti vantaggi tra cui quello di essere poco costoso, prontamente disponibile e possiede eccellenti caratteristiche di scambio termico. Permangono comunque sia molti vantaggi e svantaggi nell'uso di strumenti di accumulo liquidi o solidi; infatti, per esempio, l'uso di un liquido come l'acqua comporta oltre ai vantaggi già citati, il problema che a basse e alte di temperature l'acqua può congelare o arrivare ad una temperatura di ebollizione e risulta essere altamente corrosiva e difficile da stratificare. Quindi per sopperire a tali problemi si ricorre all'uso di additivi chimici [7].

#### **2.2.4.2. Sistemi di Accumulo a Calore Latente**

I sistemi di accumulo a calore latente o LHS (Latent Heat Storage) sono basati sul rilascio o l'assorbimento di calore durante il momento di cambiamento di fase di un materiale di accumulo, da solido a liquido o da liquido a gas o viceversa. Il processo di cambiamento di fase del materiale viene adattato per accumulare l'energia termica del calore latente.

Rispetto ai SHS, i LHS offrono più alte densità di accumulo di energia, senza variazione di temperatura, ma le difficoltà si presentano al momento del cambiamento a bassa densità, conducibilità termica, nel sub-raffreddamento nel momento del cambiamento di fase dei materiali, stabilità delle proprietà durante cicli estesi e a volte segregazione di fase.

L'energia viene accumulata ad una data temperatura, quindi maggiore è il calore, maggiore è la concentrazione; l'entalpia di fusione cresce con la temperatura di fusione della massa di materiali usati. Nonostante l'alta natura corrosiva, l'idrossido di sodio è considerato un ottimo fluido di stoccaggio. Inoltre possiede un alta temperatura di fusione, un adeguato coefficiente di conducibilità termica, stabilità ad alte temperature e una bassa pressione di vapore. Infatti ad una temperatura compresa tra 120 e 360 °C esso ha una capacità di accumulo termico (massa o volume) di 744 MJ/t o 1332 MJ/m<sup>3</sup>. Impostato l'idrossido di sodio, si ha che i sistemi di accumulo a calore latente in caldaie elettriche possono aiutare a limitare la domanda di energia elettrica nei processi industriali in cui le esigenze di vapore non sono continue e variano di intensità.

[3] [7]

## 2.2.5 Accumulo di Idrogeno

L'utilizzo di idrogeno per la produzione di energia ha avuto un'enorme espansione negli ultimi anni e l'accumulo di questa sostanza diventa dunque sempre più interessante.

Per realizzare un accumulo di idrogeno sono necessari due componenti principali ovvero il sistema di generazione dell'idrogeno ed il sistema di stoccaggio dello stesso.

L'idrogeno è l'elemento maggiormente presente in natura tuttavia si trova solo combinato con altri elementi, e vi è quindi la necessità di produrlo separatamente. I principali metodi di produzione dell'idrogeno sono i seguenti:

- Elettrolisi dell'acqua: consiste nella decomposizione dell'acqua in ossigeno e idrogeno gassosi grazie all'apporto di energia elettrica.
- Steam Reforming: consiste nell'estrazione di idrogeno da idrocarburi leggeri (metano e nafta). È il mezzo più utilizzato perché dà i maggiori vantaggi economici.
- Ossidazione parziale: consiste nella generazione di idrogeno da idrocarburi pesanti e residui della lavorazione del petrolio greggio.
- Gassificazione del carbone: consiste nella reazione ad alta temperatura del carbone polverizzato con ossigeno puro e vapore d'acqua.
- Enzimi: consiste nell'utilizzo di batteri e alghe, i criobatteri, che producono idrogeno come normale processo metabolico utilizzando l'energia assorbita dalla luce solare e l'acqua. Ad oggi però quest'ultima soluzione non è ancora praticamente attuabile a causa delle piccolissime quantità di idrogeno che sono prodotte in questo modo.

L'idrogeno ha la più alta densità di energia secondo il peso, ma la più bassa secondo il volume; proprio quest'ultimo fattore determina le maggiori difficoltà di accumulo.

Analizzeremo poi più approfonditamente i metodi di accumulo mediante elettrolisi nel capitolo 3.

Il metodo di produzione dell'idrogeno più utilizzato a livello industriale è invece lo Steam Reforming, attraverso il quale viene estratto il gas di interesse da idrocarburi leggeri quali metano e nafta.

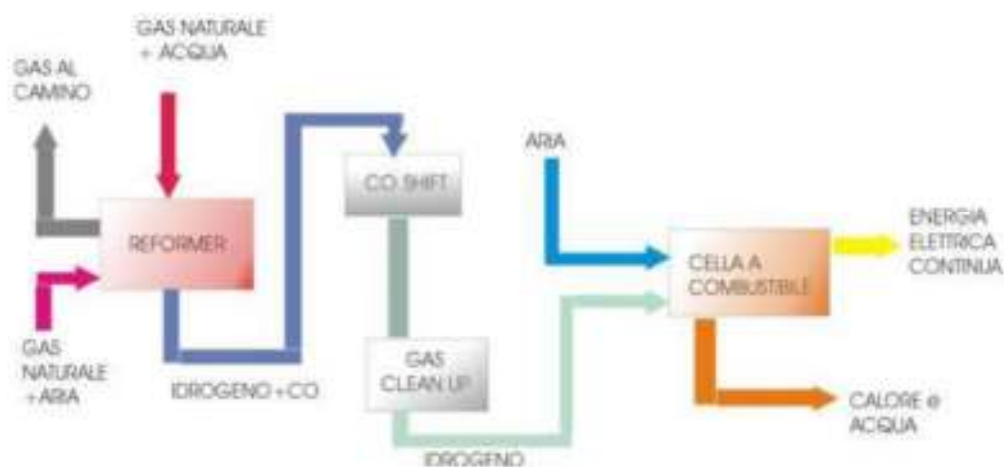
I gas naturali, ed in particolare il metano, sono i più utilizzati per l'estrazione dell'idrogeno ed è proprio del processo di Reforming di quest'ultimo che si tratterà più approfonditamente.

La reazione chimica che occorre far avvenire all'interno del reformer è la seguente:



Per ricavare idrogeno dal metano è necessaria acqua, e il prodotto della reazione, oltre all'idrogeno, è il monossido di carbonio. Si consideri il processo di estrazione dell'idrogeno per alimentare celle PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) che sono altamente intolleranti al monossido di carbonio.

Per prima cosa si crea un gas ricco di idrogeno che viene ottenuto nel reformer, nel quale avviene la reazione endotermica sopra descritta ad una temperatura tra i 700-900 °C.



**Fig. 2.8 – Processo di Reforming del metano [13]**

L'alta temperatura necessaria al processo di Reforming è ottenuta per mezzo di un bruciatore che consuma una parte del combustibile in ingresso e dal recupero del calore prodotto dalla reazione esotermica che si ha nella cella vera e propria. Il bruciatore ha la sola funzione di produrre calore e non rientra nel processo vero e proprio di reforming.

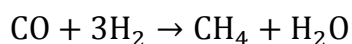
Il gas ricco di idrogeno uscente dal reformer contiene un'altra quantità di monossido di carbonio assolutamente inaccettabile per il funzionamento di alcuni tipi di celle; nei due

blocchi successivi (CO shift e Gas clean up) il monossido viene in parte trasformato in biossido di carbonio, e in parte semplicemente rimosso.

Il Co-shift consente di raggiungere una percentuale di monossido di carbonio dello 0,5% e la reazione che avviene al suo interno è riportata di seguito:



Con il Gas clean up si ottiene poi una presenza di CO minore di 10 ppmv; esistono vari sistemi per rimuovere la CO<sub>2</sub> e la CO residua nel gas dopo la reazione di shift, ad esempio il “wet scrubbing”, che sfrutta la reazione di metanizzazione:



A questo punto il gas è pronto per essere inviato alla cella a combustibile con efficienze massime di conversione nell'ordine del 75%; è importante ricordare la possibilità di recuperare il vapore ad alta temperatura prodotto dalla cella a combustibile all'interno del reformer.

Questo permette di utilizzare il processo di reforming con minore spesa di energia per il raggiungimento della temperatura di funzionamento, e anche di avere una minore quantità di prodotti inquinanti conseguenti alla combustione nel bruciatore; per questo, e per la possibilità di impiegare i vapori in impianti cogenerativi, si otterrà un vantaggio dall'emissione di vapori a temperature molto elevate.

L'idrogeno può essere accumulato tramite pressurizzazione entro i limiti tecnologicamente realizzabili, ma l'ingombro in volume si manterrebbe comunque molto alto; la densità del combustibile in pressione può essere aumentata con sistemi di refrigerazione del gas (si stanno sperimentando serbatoi refrigerati fino alla temperatura di liquefazione dell'azoto, 77 K, che consentono un aumento compreso tra tre e quattro volte della densità di immagazzinamento).

Un ulteriore problema legato allo stoccaggio in pressione dell'idrogeno è legato al costo energetico di compressione che come sappiamo è inversamente proporzionale alla densità del materiale da comprimere.



Questo costo energetico è estremamente oneroso fino ad essere inaccettabile soprattutto a bassi rapporti di compressione.

Un'ulteriore soluzione di immagazzinamento è la liquefazione del combustibile: in questo caso si potrebbe realizzare un recipiente criogenico che, a 20 K (circa -250 °C) è capace di contenere 3 kg di idrogeno e peserebbe solo 45 kg con un ingombro attorno ai 100 litri.

Tuttavia la liquefazione richiede una considerevole quantità di energia (circa il 30% del potere calorifico dell'idrogeno), senza contare che essendo il combustibile conservato ad una temperatura vicina quella di ebollizione, anche un minimo scambio di energia con l'esterno produce evaporazione e quindi emissione di idrogeno gassoso; questo fenomeno è particolarmente evidente nei serbatoi cilindrici di piccola dimensione per autoveicoli (presentano un tasso di evaporazione del 2–3% al giorno).

Utilizzando serbatoi in materiale composito, con un intercapedine nella quale è creato il vuoto, si possono ridurre gli scambi termici ed arrivare ad un tasso di evaporazione dello 0.4% al giorno.

Un altro metodo estremamente interessante per lo stoccaggio dell'idrogeno sono gli Idruri Metallici.

Gli Idruri Metallici, con differenti gradi di efficienza, possono essere usati come mezzo di stoccaggio dell'idrogeno, spesso reversibilmente.

Alcuni sono liquidi a temperatura ambiente e pressione standard, altri sono solidi che possono essere trasformati in sferette; gli idruri utilizzati includono semplici idruri di magnesio o idruri metallici complessi, contenenti tipicamente sodio, litio, calcio, alluminio o boro.

Con questi materiali si realizzano sistemi con una buona densità di energia per unità volumetrica, nonostante la loro densità di energia per unità di peso sia spesso peggiore dei comuni sistemi di stoccaggio per carburanti idrocarburi.

La reazione di assorbimento dell'idrogeno è normalmente esotermica mentre il rilascio è endotermico.

E' dunque necessario fornire calore al sistema per il rilascio che può essere utilizzato per modulare il flusso di idrogeno in uscita.

Spesso gli idruri reagiscono per combustione piuttosto violentemente quando esposti all'aria umida, e sono molto tossici a contatto con la pelle o con gli occhi: sono quindi sono abbastanza difficili e costosi da manipolare.

Il vantaggio principale di questa tecnologia è la possibilità di immagazzinare l'idrogeno ed estrarlo a basse pressioni evitando nella maggior parte dei casi l'utilizzo di compressori che, come accennato precedentemente, sono molto costosi da operare per il gas in questione.

Gli sviluppi futuri riguardanti lo stoccaggio dell'idrogeno sono incentrati sulla ricerca nelle nanotecnologie, poiché in via teorica sarebbe possibile immagazzinare il gas all'interno di nanotubi di carbonio raggiungendo densità di energia ed energia specifica fino a sette volte maggiori rispetto ai metodi presenti attualmente [13].

## 2.2.6 Power to Gas

Un sistema di accumulo di gas, nella forma dell'idrogeno o di metano sintetizzato, comporta un'alta densità di energia e perdite marginali durante un lungo periodo di accumulo. Inoltre il PTG risulta essere compatibile con gli impianti già esistenti per l'accumulo del gas naturale [11].

Attraverso l'energia elettrica ricavata da fonti rinnovabili (eolico o solare) o dalla rete (configurazione poco conveniente), viene alimentata l'elettrolisi dell'acqua per produrre idrogeno che viene fatto reagire con l'anidride carbonica a formare metano, il quale può essere poi facilmente stoccato e trasportato, bruciato in impianti turbogas o fornito alla rete gas per le utenze. Il processo centrale è la conversione di idrogeno e anidride carbonica in metano detto SNG (Synthetic Natural Gas), attraverso due reazioni: la prima è data dalla reazione Sabatier, mentre la seconda è quella che sta alla base dei processi industriali di gassificazione del carbone tramite CO.

Le reazioni che si sviluppano nel processo sono un insieme di reazioni di equilibrio reversibili a partire dalla CO<sub>2</sub>, ovvero data dalla "Reverse Water Gas Shift" o RWGS:



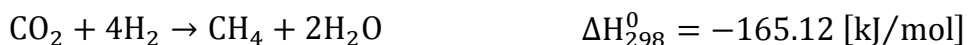
Che si sviluppa però a temperature superiori ai 200 °C, oppure una reazione che porta alla formazione di monossido a temperature inferiori ai 100 °C è la decomposizione della CO<sub>2</sub> come:



Queste reazioni sono uno step intermedio alla produzione di metano che avviene reagendo col monossido in:



Oppure tramite reazione diretta con l'anidride:



Entrambi i processi sono esotermici e liberano un elevata quantità di calore, che deve essere asportato per poter mantenere le temperature ottimali di equilibrio per le reazioni, ovvero tra i 300 e 400 °C, pressioni di lavoro sono comprese tra i 30-40 bar.

Per garantire il più possibile la conversione in SNG le reazioni devono svolgersi in presenza di opportuni catalizzatori, come nichel (Ni) oppure metalli nobili come rutenio (Ru), rodio (Rh) o platino (Pt), appoggiati a diverse tipologie di ossidi metallici (es. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); il più utilizzato fra questi è il nichel poiché ha un buon comportamento attivo e selettivo e il minor costo, anche se richiede che l'idrogeno utilizzato nella reazione sia il più puro possibile.

Il percorso che porta alla produzione del SNG, partendo dall'uscita dell'elettrolizzatore, è costituito da una serie di stadi intermedi; l'idrogeno e l'ossigeno vengono purificati separatamente, per eliminare tracce di reagenti e vapore acqueo.

- Ossigeno: contenendo ancora tracce di idrogeno e vapore acqueo, viene prima condensato per liberare l'acqua, poi purificato tramite un assorbitore a zeoliti (minerali con caratteristiche di alta selettività) ed infine compresso e stoccato.
- Idrogeno: viene raffreddato intorno ai 25 °C, in modo da portare a condensazione l'acqua ancora contenuta; successivamente si passa alla deossigenazione che consiste in una prima fase in cui una piccola parte di idrogeno viene consumato per produrre acqua e una seguente deidratazione con zeoliti, entrambe a 90 °C. Successivamente si passa alla sintesi del metano. Infine il gas passa attraverso una serie di compressori e scambiatori di calore per raggiungere le condizioni operative richieste.

Per poter garantire la produzione di metano, il punto di partenza del processo è la produzione di idrogeno tramite elettrolisi dell'acqua. L'efficienza complessiva del processo è del 50-65%, ed è calcolata tenendo presente la conversione in metano e il rendimento dell'elettrolizzatore.

Accanto all'idrogeno, come reagente primario del processo di produzione del SNG, è presente anche l'anidride carbonica, la quale può essere ricavata come "scarto" dai

combustibili fossili bruciati negli impianti convenzionali, tramite sistemi di “carbon capture”, oppure come prodotto di processi chimici industriali, in entrambi i casi l’anidride carbonica rappresenta un gas di scarto, le cui emissioni devono essere controllate, e il suo utilizzo nel PTG rappresenta un grande vantaggio.

Nel complesso un impianto Power To Gas si presenta economicamente conveniente su larga scala e per sistemi che richiedono uno stoccaggio a lungo termini. Inoltre permette di stoccare energia da fonti non programmabili in maniera sicura grazie al metano, con la riduzione di emissioni di CO<sub>2</sub>. Attualmente sono attivi alcuni impianti PTG in Europa (Francia, Germania, Regno Unito) e in America (Canada, Argentina, USA), ma la maggior parte sono ancora prototipi. Inoltre sono in corso sperimentazioni per il miglioramento della produzione e dello stoccaggio dell’idrogeno, in funzione soprattutto del costo, e sulle tipologie di catalizzatori per reazioni di produzione del metano alla sicurezza degli impianti [13].



# CAPITOLO 3

## FISICA E STATO DELL'ARTE DEGLI ELETTROLIZZATORI

### 3.1 L'elettrolisi dell'Acqua e la Cella Elettrolitica: Caratteristiche Generali

L'elettrolisi è una reazione non spontanea di ossido riduzione che avviene grazie a due elettrodi immersi in una soluzione elettrolitica o nella massa liquida di un elettrolita fuso sottoposti a differenza di potenziale. Ciò consente la trasformazione di energia elettrica in energia chimica. Quindi si sfrutta l'energia elettrica per far avvenire reazioni redox non spontanee, aventi cioè  $\Delta G > 0$ . Dove con  $\Delta G$  si intende l'energia libera di Gibbs (o entalpia di reazione).

Sotto l'azione del campo elettrico gli ioni, liberi di muoversi, cessano il loro normale movimento caotico per dirigersi ordinatamente, quelli positivi verso l'elettrodo negativo, quelli negativi verso l'elettrodo positivo.

Giunti alla superficie degli elettrodi, di solito costruiti con materiale metallico o grafite, gli ioni si scaricano; in particolare, gli ioni positivi, denominati cationi, si riducono acquistando elettroni dal catodo (negativo), mentre gli ioni negativi, detti anioni, si ossidano cedendo elettroni all'anodo (positivo). In sintesi sui due elettrodi sono avvenute due semireazioni, che nel complesso costituiscono una reazione di ossido-riduzione. Da osservare come nell'elettrolisi l'anodo è il polo positivo, sede della reazione di ossidazione, mentre il catodo è il polo negativo, sede della reazione di riduzione.

Qualunque processo elettrolitico è regolato da un rapporto ben determinato tra la quantità di corrente che viene erogata attraverso la cella e la quantità di sostanza che si deposita o si sviluppa. L'elettrolisi, infatti, comporta lo scambio di un numero ben definito di elettroni tra la specie che reagisce e la superficie dell'elettrodo; pertanto si

instaurerà una proporzionalità diretta tra queste due grandezze. Ciò permette la definizione della legge dell'elettrolisi di Faraday che definisce come la quantità di prodotto formato o di reagente consumato dalla corrente elettrica equivale stechiometricamente alla quantità di elettroni fornita.

La cella elettrolitica è un particolare tipo di cella elettrochimica che a differenza delle celle galvaniche non produce elettricità grazie ad una reazione spontanea, ma bensì attraverso una fonte di corrente esterna. Quindi è il dispositivo in cui avviene l'elettrolisi, che permette di separare la molecola dell'acqua nei suoi costituenti, l'idrogeno e l'ossigeno, per mezzo dell'elettricità. [9]

La cella elettrolitica è composta dai seguenti componenti:

- Due elettrodi
- Un elettrolita
- Un separatore

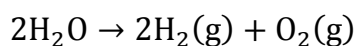
Nella cella elettrolitica i due elettrodi, uno positivo e uno negativo, sono collegati elettricamente e immersi in un liquido conduttore chiamato elettrolita, il quale è costituito solitamente da una soluzione acquosa di sali, acidi o basi.

Il separatore o diaframma divide l'interno della vasca in due parti, il quale ha la funzione di evitare il mescolamento dell'idrogeno e dell'ossigeno gassosi che generano agli elettrodi. Tuttavia deve consentire il libero passaggio degli ioni e tenere separati i due gas.

Più celle di questo tipo, collegate solitamente in serie e poste in un unico contenitore, costituiscono l'elettrolizzatore.

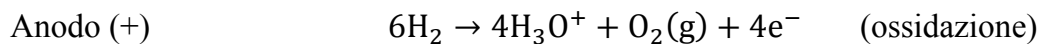
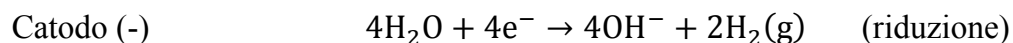
Quindi come tutti i dispositivi in cui avviene un fenomeno di elettrolisi quando una corrente elettrica è applicata agli elettrodi, l'idrogeno (sotto forma di gas) si forma al catodo l'ossigeno all'anodo.

In conclusione si può affermare che la reazione globale dell'acqua è:





Con le relative reazioni catodiche e anodiche che sono:

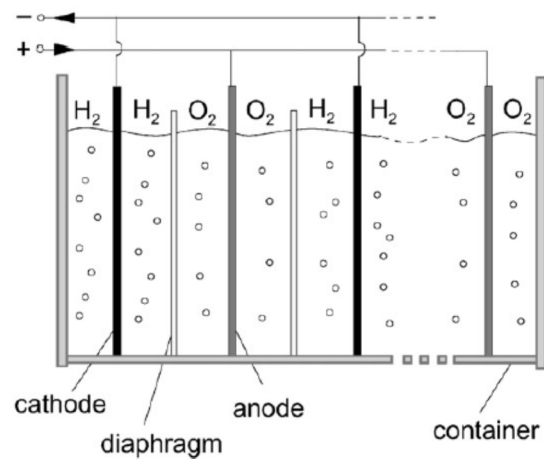


L'elettrolisi è il metodo più conosciuto per la produzione di idrogeno, ma anche il meno utilizzato industrialmente per i costi ancora elevati (20-24 \$/GJ con costi dell'energia elettrica di 0,02-0,04 \$/kWh), quindi nettamente superiori a quelli di altre tecnologie. Infatti si stima che il 70-80% del costo dell'idrogeno ottenuto per elettrolisi sia da attribuire al costo dell'elettricità. L'elettrolisi può risultare competitiva solo per piccole produzioni di idrogeno, con impianti realizzati in prossimità del sito di utenza, dal momento che si evitano i costi di distribuzione ed accumulo. Tuttavia bisogna considerare che l'elettrolisi dell'acqua permette la produzione di idrogeno altamente puro e permette un'elevata flessibilità se accoppiata a sistemi di generazione dell'energia elettrica caratterizzati da discontinuità di erogazione di potenza, quali l'eolico e il fotovoltaico [1] [2] [9] [13].

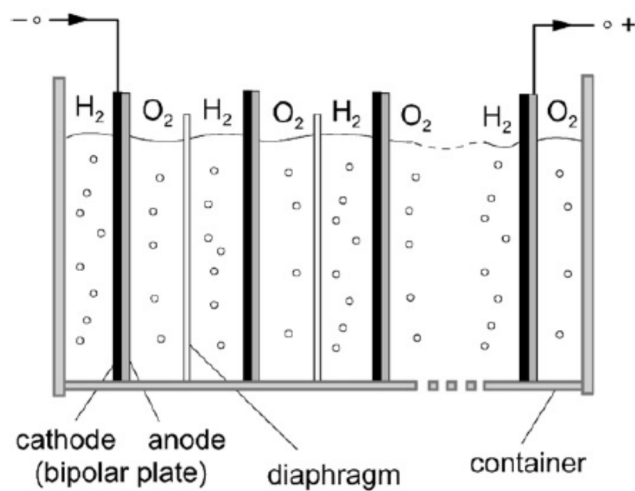
## 3.2 Tipologie di Elettrolizzatori

Un elettrolizzatore è costituito da una serie di celle connesse in serie. Attualmente gli elettrolizzatori esistenti si distinguono per due diverse configurazioni: monopolare e bipolare.

Nella configurazione monopolare gli elettrodi sono entrambi positivi o negativi e le singole celle sono connesse in parallelo, mentre nella configurazione bipolare le singole celle sono connesse, elettricamente e geometricamente, in serie. Uno dei vantaggi dell'elettrolizzatore bipolare è che molto più compatto rispetto ad un elettrolizzatore monopolare, quindi si ottiene un percorso di corrente più breve nei cavi di corrente e negli elettrodi. Quindi si riducono le perdite di resistenza ohmica interna dell'elettrolita ed inoltre aumenta l'efficienza dell'elettrolizzatore. Tuttavia ci sono anche degli svantaggi nell'uso di elettrolizzatori bipolari, come ad esempio la corrente parassite che causano problemi di corrosione. Per di più, la compattezza e le alte pressioni degli elettrolizzatori bipolari richiedono sistemi complessi di configurazione, che conseguentemente aumentano i costi di produzione. Infatti in confronto un elettrolizzatore monopolare comporta minori costi di produzione. Tuttavia la maggior parte degli elettrolizzatori sono bipolari, nonostante permanga il problema che essendo le celle connesse in serie in caso di guasto il sistema debba essere obbligatoriamente arrestato, a differenza del monopolare, che avendole connesse in parallelo, per operare su una cella non deve arrestare l'intero sistema [1] [2].



**Fig. 3.1 – Elettrolizzatore monopolare [2]**



**Fig. 3.2 – Elettrolizzatore bipolare [2]**

Esistono diverse tipologie di elettrolisi, le principali sono:

- Elettrolisi alcalini
- Elettrolisi ad ossidi solidi (SOEC)
- Elettrolisi a polimero solido (PEM)
- Elettrolisi ad alta temperatura (HTE)
- Elettrolisi dell'acido bromidrico

### 3.2.1 Elettrolisi Alcalina

L'elettrolisi alcalina è formata da due elettrodi immersi in un elettrolita liquido alcalino, costituito per il 20-30% in peso da idrossido di potassio (KOH). I due elettrodi, composti in acciaio nichelato, sono separati da un diaframma (in amianto o IMET), che ha la funzione di tenere separati i gas prodotti, per questione di efficienza e sicurezza. Inoltre il diaframma deve essere permeabile per gli ioni di idrossido e le molecole d'acqua. L'elettrolita rimane nell'impianto grazie ad un sistema di ricircolo a circuito chiuso intelligente e senza pompa.

Sin da quando il fenomeno dell'elettrolisi è stato scoperto da Troostwijk and Diemann nel 1789, l'elettrolisi alcalina è diventata la tecnologia più sviluppata per la produzione di idrogeno fino ad un MegaWatt di range, e rappresenta la tecnologia elettrolitica più usata a livello commerciale. Infatti dato il suo grande utilizzo si ha un'ampia conoscenza della sua tecnologia che permette di determinarne i costi effettivi e assicurarne una sua stabilità a lungo termine. Inoltre l'elettrolisi alcalina usa catalizzatori di materiale non nobile, quindi contribuisce a renderla una tecnologia relativamente a basso costo rispetto alle altre tecnologie attualmente in uso.

Ciononostante l'utilizzo di elettrolizzatori alcalini comporta alcuni svantaggi a partire dalla sua capacità relativamente limitata di rispondere alle fluttuazioni degli input elettrici, cosa che si nota comunemente quando si integra l'impianto con fonti rinnovabili come l'eolico e il solare.

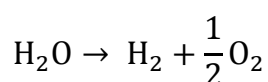
Inoltre il diaframma non previene completamente i gas prodotti dalla ricombinazione di essi. Quindi nell'utilizzo dell'elettrolisi alcalina può avvenire la diffusione dell'ossigeno nella camera del catodo, che comporta un calo dell'efficienza dell'elettrolizzatore.

Un altro svantaggio è legato all'elettrolita liquido che risulta inadatto ad operare a pressioni elevate, il quale rende ingombrante la configurazione dello stack. Inoltre per produrre gas in pressione, l'intera unità deve essere pressurizzata, aggiungendo così ulteriori costi.

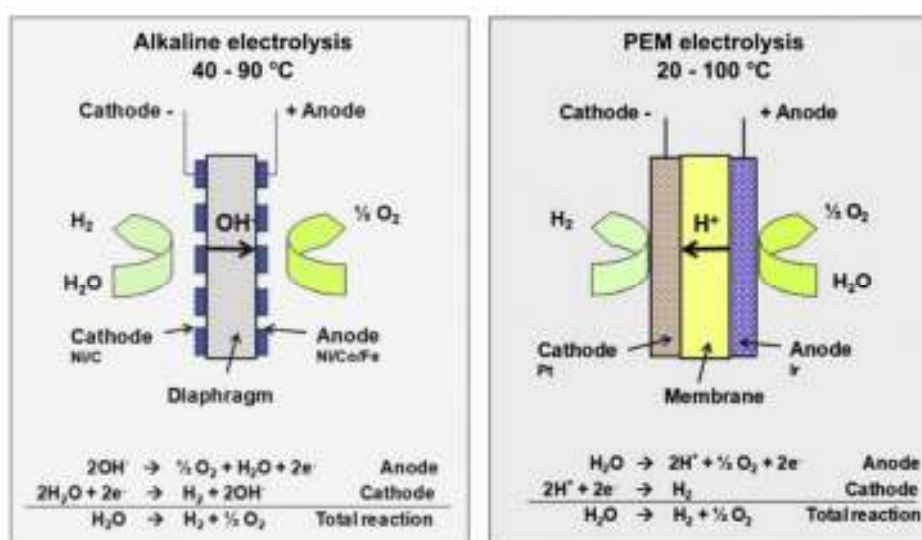
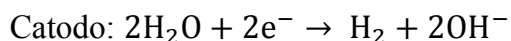
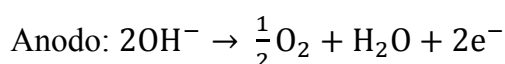
Inoltre l'elettrolita essendo costituito per il 20-30% da idrossido di potassio risulta essere altamente corrosivo e aggiunto alla possibilità di fuoriuscita dello stesso, si arriva alla necessità di eseguire scelte di materiali adeguati.

La temperatura di esercizio di questo tipo di elettrolizzatore è solitamente compresa tra i 60 °C e gli 80 °C, mentre la pressione di esercizio è al di sotto dei 30 bar. L'efficienza complessiva del sistema è elevata e raggiunge valori del 75-80% [13] [1].

Come dato dalla legge di Faraday che sostiene che la quantità di gas prodotti è direttamente proporzionale alla quantità di corrente che passa attraverso gli elettrodi si ha che la reazione complessiva dell'elettrolisi alcalina è la seguente:



Mentre le reazioni catodica e anodica possono essere sintetizzate nel modo seguente:



**Fig. 3.3 – Schema dei principi di funzionamento di un elettrolizzatore alcalino e di un PEM [1]**

### 3.2.2 Elettrolisi ad Ossidi Solidi (SOEC)

Fin da quando sono stati fatti i primi studi sull'elettrolisi da ossidi solidi (fatti nel 1980 da Dönitz e Erdle) si è generato molto interesse attorno ad essi, poiché questi sono in grado di convertire energia elettrica in energia chimica, producendo idrogeno con un'alta efficienza. Infatti il grande vantaggio dell'elettrolisi SOEC è quello che è in grado di raggiungere una grande efficienza anche al di sopra del 100% operando ad alte pressioni e utilizzando catalizzatori di materiale non nobile. Inoltre un altro fattore molto interessante del SOEC è che la sua flessibilità chimica e la alta temperatura di esercizio permette di poterlo utilizzare per l'elettrolisi di  $\text{CO}_2$  a CO ed anche per la co-elettrolisi di  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2/\text{CO}$  (syngas).

Di solito il catodo (spesso circa 10 mm come l'anodo) è realizzato con composti metallo-ceramici (cermet) che si abbinano all'espansione termica; uno dei più usati è il Ni-YSZ, mentre l'anodo è di stronzio o  $\text{LaSr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  (materiale prototipo, LSM), anche se molte alternative sono disponibili.

Quindi rappresenta indubbiamente una tecnologia con un ampio potenziale per la futura produzione dell'idrogeno, se venissero risolti i problemi relativi alla durata dei materiali ceramici ad alte temperature e alla sua operatività sul lungo periodo [1] [13].

### 3.2.3 Elettrolisi a Polimero Solido (PEM)

I primi elettrolizzatori basati su un elettrolita a polimero solido sono stati sviluppati dalla General Electric nel 1960. A differenza degli elettrolizzatori alcalini i PEM (Polymer Electrolyte Membrane) utilizzano un elettrolita solido. Quindi il diaframma è sostituito da una membrana polimerica a scambio ionico: quelle usate di solito, sono costituite da polietilene perfluorurato con gruppi laterali solfonici, come il “Nafion”, o carbossilici, come il “Flemion”. Tale membrana è responsabile dell’alta conducibilità dei protoni, basso scambio di gas, configurazione compatta del sistema e delle alte pressioni di esercizio (fino a 4 MPa). Inoltre ha un buon comportamento anche a temperature elevate 80-150 °C.

Infatti quando vengono saturati con l’acqua questi polimeri diventano acidi e capaci di condurre ioni in modo da poter essere utilizzati allo stesso modo di un elettrolita liquido. Il Nafion può essere formato da fogli sottili di spessore costante ed è resistente alla penetrazione del gas. Queste proprietà consentono di realizzare con il Nafion celle elettrolitiche molto sottili, con spessori approssimativamente di 5 mm, e senza alcun diaframma.

Il basso spessore della membrana ( $\sim 20\text{-}300\ \mu\text{m}$ ) contribuisce in modo significativo sui vantaggi che si possono ottenere utilizzando un elettrolita a polimero solido.

Il catodo è realizzato in carbonio poroso e l’anodo in titanio poroso ed entrambi sono ricoperti da catalizzatori.

Gli elettrolizzatori PEM possono operare a valori molto più elevati di densità di corrente, infatti possono raggiungere valori attorno ai  $2\ \text{A}/\text{cm}^2$  e questo riduce i costi operativi e potenzialmente può ridurre i costi complessivi dell’elettrolisi. Le perdite ohmiche limitano la densità di corrente raggiungibile, ma con una membrana in grado di fornire una buona conducibilità di protoni ( $0,1 \pm 0,02\ \text{S}/\text{cm}$ ) si possono raggiungere alti valori di densità di corrente. Quindi la membrana a polimero solido consente di ottenere un elettrolita più sottile rispetto a quello utilizzato dagli elettrolizzatori alcalini. La buona capacità della membrana di mantenere separati i gas e quindi di ridurre le probabilità legate ai problemi di crossover tra i gas, consente agli elettrolizzatori PEM di operare nell’ambito di una vasta gamma di potenze in ingresso (che risulta essere un

fattore economico piuttosto rilevante). Ciò è dovuto al fatto che il trasporto dei protoni attraverso la membrana reagisce velocemente alla potenza in ingresso, senza ritardi dovuti all'inerzia come invece avviene utilizzando un elettrolita liquido.

In contrasto con l'elettrolisi alcalina, l'elettrolisi PEM copre il più vasto range di densità di potenza (10 – 100%). Inoltre si potrebbe ipotizzare che l'elettrolisi PEM potrebbe raggiungere valori al di sopra del 100% di densità di potenza nominale, dove la densità di potenza nominale è derivata dalla densità di corrente ed essa corrisponde alla tensione della cella. Questo è dovuto alla bassa permeabilità dell'idrogeno attraverso il Nafion (meno di  $1,25 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{s} \cdot \text{cm}^2$  per Nafion 117, a pressione standard, 80 °C, 2 mA/cm<sup>2</sup>). Un elettrolita solido consente una configurazione compatta del sistema con forti proprietà strutturali, in cui si possono raggiungere elevate pressioni di esercizio. Questa proprietà risulta essere molto importante in quanto molti modelli commerciali richiedono pressioni di esercizio al di sopra dei 350 bar. Le alte pressioni di esercizio di un elettrolizzatore danno il vantaggio di consegnare idrogeno ad alta pressione (compressione elettrochimica) all'utente finale. Quindi si ha il vantaggio di usare meno energia per la compressione e l'accumulo dell'idrogeno. Inoltre diminuisce il volume delle fasi gassose agli elettrodi. In una configurazione di pressione differenziale, solo il lato del catodo (idrogeno) è sotto pressione, quindi in questa situazione si possono eliminare i rischi legati al trattamento dell'ossigeno pressurizzato e alla possibilità di accensione spontanea di titanio nell'ossigeno. L'aumento della pressione minimizza l'espansione e disidratazione della membrana, preservando l'integrità dello strato catalitico. L'aumento della pressione di esercizio si evidenzia in alte tensioni termodinamiche, comunque con un solo leggero miglioramento dell'efficienza, specialmente ad alte densità di corrente.

I problemi relativi alle alte pressioni di esercizio nell'elettrolisi PEM e riguardano i fenomeni di permeazione che aumentano con l'aumento della pressione. Le pressioni al di sopra dei 100 bar richiedono l'uso di membrane più spesse (oltre che più resistenti) e ricombinazione interna del gas per mantenere la concentrazione critica (soprattutto H<sub>2</sub> in O<sub>2</sub>) sotto la soglia di sicurezza (4 vol% di H<sub>2</sub> in O<sub>2</sub>). La bassa permeabilità del gas attraverso la membrana (crossover) può essere ottenuta incorporando un riempimento eterogeneo del materiale della membrana, ma questo normalmente porta a una minore conduttività dei materiali.



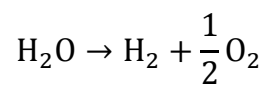
Il regime di acidità corrosiva dato dalla membrana a scambio protonico richiede l'utilizzo di materiali particolari. Questi materiali non devono solo resistere a basse condizioni di pH fortemente corrosivo ( $\text{pH} \sim 2$ ), ma anche sostenere l'alta sovratensione ( $\sim 2 \text{ V}$ ) applicata, soprattutto ad alte densità di corrente. Solo pochi materiali possono essere selezionati per operare in queste situazioni critiche. Questo richiederà l'uso di materiali con un alto valore, quindi con un costo molto elevato. Quindi con questa tipologia di elettrolizzatori si utilizzano componenti come catalizzatori di materiale nobile (platino, iridio e rutenio) e titanio per collettori di corrente.

In Fig. 3.4 si possono vedere le principali caratteristiche tecniche messe a confronto tra elettrolizzatori PEM e alcalini, in cui si evidenziano in particolare il range delle temperature della cella, pressione, densità di corrente e tensione.

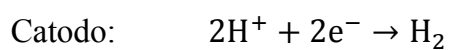
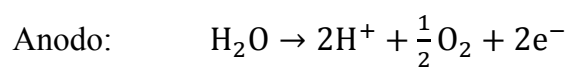
Specifications	Alkaline electrolysis	PEM electrolysis
Cell temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	60–80	50–80
Cell pressure (bar)	<30	<30
Current density ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	0.2–0.4	0.6–2.0
Cell voltage (V)	1.8–2.4	1.8–2.2
Power density ( $\text{mW cm}^{-2}$ )	<1	<4.4
Voltage efficiency HHV (%)	62–82	67–82
Specif. energy consumption: Stack ( $\text{kW h Nm}^{-3}$ )	4.2–5.9	4.2–5.6
Specif. energy consumption: System ( $\text{kW h Nm}^{-3}$ )	4.5–7.0	4.5–7.5
Lower partial load range (%)	20–40	0–10
Cell area ( $\text{m}^2$ )	>4	<0.03
$\text{H}_2$ production rate: Stack-system ( $\text{Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ )	<760	<10
Lifetime stack (h)	<90,000	<20,000
Lifetime system (y)	20–30	10–20
Degradation rate ( $\mu\text{V h}^{-1}$ )	<3	<14

**Fig. 3.4 – Confronto delle principali caratteristiche tecniche di elettrolizzatori alcalini e PEM attualmente in uso [1]**

In conclusione si può notare come la reazione globale (basandosi sulla legge di Faraday per l'elettrolisi) che avviene sia:



Mentre le reazioni al catodo e l'anodo sono:



### 3.2.4 Elettrolisi ad Alta Temperatura (HTE)

L'HTE (High Temperature Electrolysis) sfrutta l'alta temperatura, che provoca un'accelerazione delle reazioni, diminuzione della tensione di decomposizione, diminuzione delle sovratensioni agli elettrodi, riduzione delle perdite di energia dovute a polarizzazione degli elettrodi e quindi l'aumento dell'efficienza complessiva del sistema, anche perché parte dell'energia viene fornita sotto forma di calore, più economico rispetto all'elettricità. Infatti a 2500 °C non è più necessaria l'energia elettrica, poiché l'acqua si scinde in idrogeno e ossigeno tramite la termolisi. Tuttavia tali temperature sono però impraticabili, poiché i sistemi per l'HTE studiati operano con temperature tra i 100 °C e i 1000 °C e una pressione di 5 MPa. Il consumo di energia potrebbe essere ridotto fino al 35% rispetto agli attuali elettrolizzatori. Un elettrolizzatore a vapore che funziona fino a 900 °C consuma circa 3 kWh/Nm<sup>3</sup> di idrogeno prodotto contro i 4-5 kWh/Nm<sup>3</sup> di un elettrolizzatore convenzionale.

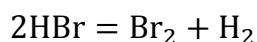
Per ottenere l'elevata temperatura di processo l'acqua è fornita sotto forma di vapore surriscaldato, quindi sono necessari sia una fonte di calore ad alta temperatura, sia materiali e tecniche di fabbricazioni adeguati, che di conseguenza risultano essere piuttosto costosi. Il limite superiore di temperatura per l'HTE è stabilito dai materiali da cui è costituita la cella, per cui la scelta dei materiali per gli elettrodi e l'elettrolita è essenziale. L'elettrolita per questa tecnologia deve essere solido (quindi non corrosivo e non in grado di provocare problemi di perdite liquide o gassose) e in grado di condurre gli ioni ossigeno: ad oggi si utilizza zirconio stabilizzato con ossido di ittrio. Gli elettrodi per il vapore/idrogeno (l'idrogeno viene prodotto al catodo come frazione del flusso di vapore non dissociato, pertanto deve essere separato dal vapore residuo) vengono realizzati in nichel-cermet mentre gli elettrodi per l'ossigeno sono fatti con un miscuglio di ossido di lantanio, stronzio e cobalto. La densità di corrente agli elettrodi è di circa 3÷5 kA/m<sup>2</sup> con il potenziale di cella pari a circa 1,0-1,6 V.

Il costo dell'idrogeno prodotto in questo processo è pari a circa 0,18 €/Nm<sup>3</sup> e scende a 0,15 €/Nm<sup>3</sup> se viene considerato il credito della sottoproduzione di ossigeno.

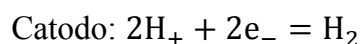
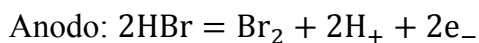
Anche per questa tecnologia comunque sono necessari grandi progressi prima di arrivare alla fattibilità commerciale, ma un incentivo sta nel fatto che il rendimento raggiungibile è prossimo al 95% [13].

### 3.2.5 Elettrolisi dell'Acido Bromidrico

La produzione di idrogeno tramite elettrolisi non si ottiene solamente partendo dall'acqua. Una tecnologia alternativa è l'elettrolisi dell'acido bromidrico. La reazione complessiva nell'elettrolizzatore è:



A differenza della reazione di elettrolisi classica, l'acqua non viene consumata in reazione. L'aggiunta di acqua al lato catodico dell'elettrolizzatore HBr ha lo scopo di mantenere la membrana umida e quindi conduttiva, per aiutare a mantenere la temperatura di funzionamento desiderata, e rimuovere l'idrogeno prodotto sulla superficie del catalizzatore. Sul lato dell'anodo dell'elettrolizzatore, l'HBr è convertito in Br<sub>2</sub>, mentre i protoni passano attraverso la membrana e si ricombinano al catodo per produrre idrogeno tramite le reazioni:



Il principale vantaggio di questa tecnologia sono le basse sovratensioni necessarie per effettuare le reazioni (circa la metà di quelle richieste per l'elettrolisi dell'acqua) e la sua reversibilità (che rende possibile pensare a sistemi chiusi di produzione e stoccaggio dell'energia fornita). Per l'elettrolisi dell'HBr, infatti, una piccola barriera di attivazione è necessaria per produrre Br<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, come evidenziato da una tensione di cella di 0,66 V con una densità di corrente di 0,2 A/cm<sup>2</sup>, che è 80 mV sopra l'equilibrio di tensione di 0,58 V.

Nell'elettrolizzatore HBr, inoltre, notevoli miglioramenti nella densità di corrente possono essere raggiunti.

La densità di corrente è stata aumentata di oltre un ordine di grandezza (0,15-2,0 A/cm<sup>2</sup>) senza evidenti limitazioni di trasferimento di massa. In futuro diminuire ulteriormente la tensione e mantenere alta la densità di corrente potrà essere possibile utilizzando membrane sottili per ridurre al minimo la resistenza ohmica [13].

### 3.3 Modello Elettrochimico e Termodinamico

In questo paragrafo passiamo quindi a spiegare il modello elettrochimico e termodinamico di un elettrolizzatore.

Come già detto all'inizio del capitolo l'elettrolisi è una reazione non spontanea di ossido riduzione, in cui sostanzialmente si sfrutta l'energia elettrica per far avvenire reazioni redox non spontanee, aventi quindi  $\Delta G > 0$ . Dove con  $\Delta G$  si intende l'energia libera di Gibbs (o entalpia di reazione).

Quindi si ha che la variazione dell'energia libera di Gibbs è così definita:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [\text{J/mol}]$$

Dove per  $\Delta H$  si intende la variazione di entalpia totale dell'elettrolisi che è data dalla differenza fra l'entalpia dei prodotti ( $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ ) e quella dei reagenti ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Si ha lo stesso procedimento per la variazione di entropia  $\Delta S$ . Come già descritto in precedenza la scissione dell'acqua in  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  è un processo non spontaneo quindi si avrà un valore di  $\Delta G > 0$  e quindi positivo.

Quindi essendo una reazione non spontanea, per scindere l'acqua nei suoi elementi, è necessaria un'energia pari ad almeno 286 kJ/mol. Da ciò si deduce che l'energia per la scomposizione elettrochimica dell'acqua è relativamente alta, poiché le molecole di quest'ultima hanno una struttura particolarmente stabile alla temperatura ambiente.

Approssimativamente un voltaggio minimo, di circa 1,229 V (tensione o potenziale reversibile dell'acqua), è richiesto per raggiungere le condizioni per rompere il legame tra gli atomi di idrogeno e ossigeno, ma in realtà un più alto voltaggio è normalmente richiesto, in ambito industriale, per vincere le inefficienze del sistema [13].

L'energia richiesta per un processo elettrochimico reversibile o potenziale reversibile della cella è espresso come:

$$U_{\text{rev}} = \frac{\Delta G}{zF} \quad [\text{V}]$$

Ai fini della relazione si può inoltre specificare che l'energia libera di Gibbs,  $\Delta G$  o entalpia di reazione rappresenta il minimo lavoro necessario per far avvenire la reazione, cioè quello relativo alle condizioni di reversibilità.

Dove  $z$  è il numero di elettroni trasferiti per reazione (pari a 2), che quindi coincide con il numero di grammi equivalente interessati dalla reazione di una mole. Mentre  $F$  equivale alla costante di Faraday ovvero 96485 [C/mol], ovvero l'energia necessaria per depositare un grammo equivalente di sostanza nella reazione di formazione.

$U_{rev}$  può essere inoltre ricavata mediante l'equazione di Nernst per l'elettrolisi dell'acqua, che nella sua forma estesa equivale alla seguente relazione:

$$U_{rev,t,p}^0 = \frac{1}{zF} [-\Delta G_{f[H_2O(l)]_t}^0] + \frac{1}{zF} RT \ln[(p - p_w)^{1,5} p_w^*/p_w] \quad [V]$$

Con  $p_w^*$  pressione del vapore dell'acqua pura e  $p_w$  pressione del vapore KOH [5].

La quale data in funzione della sola temperatura [K] e considerandola ad una pressione atmosferica costante si ottiene [6]:

$$U_{rev} = 1,5184 - 1,5421 \cdot 10^{-3}T + 9,523 \cdot 10^{-5}T \cdot \ln T + 9,84 \cdot 10^{-8}T^2 \quad [V]$$

L'energia totale richiesta nell'elettrolisi è pari alla variazione di entalpia  $\Delta H$ , che a sua volta è associata al potenziale termoneutrale della cella [V] che corrisponde alla seguente relazione:

$$U_{tn} = \frac{\Delta H_0}{zF}$$

Si può dimostrare che alimentando la cella con tale tensione, il calore generato dal passaggio della corrente attraverso la resistenza ohmica risulta essere esattamente quello necessario alla reazione endotermica per mantenere la temperatura costante [13].

Per valutare le prestazioni del processo di elettrolisi si determina solitamente l'efficienza termica di una cella elettrolitica, calcolata come il rapporto tra la variazione dell'entalpia di reazione  $\Delta H$ , che coincide in valore assoluto con il potere calorifico, su base molare, dell'idrogeno (e quindi rappresenta in un certo senso l'energia ottenuta nel



processo di elettrolisi), e l'energia immessa nella cella per far avvenire il processo, che è data dal numero di elettroni coinvolti nella reazione moltiplicato per la costante di Faraday e per la effettiva tensione applicata alla cella, tutto moltiplicato per 100 se l'efficienza è espressa in percentuale [13]:

$$\eta_{th}(\%) = \frac{\Delta H}{zF \cdot U_{reale}} \cdot 100$$

Infine si può arrivare a determinare l'efficienza energetica che può essere espressa dalla relazione:

$$\eta_e = \frac{U_{tn}}{U_{reale}}$$

Considerando, inoltre che  $U_{tn}$  ha un valore pressoché costante al variare della temperatura pari a 1,482 V. Inoltre la relazione appena citata fornisce un ottimo dato per valutare le prestazioni dell'elettrolizzatore.

La densità di corrente all'interfaccia elettrodo/elettrolita può essere determinata per entrambi gli elettrodi mediante l'equazione di Butler-Volmer, che tiene conto della cinetica della reazione di trasferimento di carica:

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha_1 F}{RT} \eta_{act}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta_{act}\right) \right] \quad [A/cm^2]$$

Con  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  che possono essere eguagliate. Inoltre si può assumere  $\eta_{act}$  come l'attivazione di sovratensione che è data dalle seguenti relazioni:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha F} \operatorname{arcsinh}\left(\frac{i}{2i_0}\right) \quad [V]$$

Che può essere applicata agli elettrodi nei seguenti modi:

$$\eta_{act,an} = \frac{RT_{an}}{\alpha_{an}F} \operatorname{arcsinh}\left(\frac{i}{2i_{0,an}}\right) \quad [V]$$

$$\eta_{act,cat} = \frac{RT_{cat}}{\alpha_{cat}F} \operatorname{arcsinh}\left(\frac{i}{2i_{0,cat}}\right) \quad [V]$$

Con R che rappresenta la costante universale dei gas che equivale a 8314 [J/Kmol].

Dove la densità di scambio di corrente  $i_0$  può essere espressa tramite l'equazione di Arrhenius nel seguente modo [6]:

$$i_0 = i_{0,ref} e^{\left[-\frac{E_{exc}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right]} \quad [A/cm^2]$$

Dove  $E_{exc}$  viene considerata come l'energia di attivazione per la reazione agli elettrodi. La dinamica degli elettrodi di una cella dell'elettrolizzatore è stata modellata utilizzando delle curve empiriche che legano la corrente circolante nella cella con la differenza di potenziale che si instaura ai capi della cella. Queste curve “i-V” sono dette anche curve di polarizzazione della cella e sono descritte nel seguente modo dalla letteratura:

$$V = U_{rev} + \eta_{act} + \eta_{\Omega} + \eta_{diff} \quad [V]$$

Dove con  $\eta_{\Omega}$  s'intende la sovratensione dovuta alle perdite ohmiche, che a sua volta è espressa come:

$$\eta_{\Omega} = (R_{ele} + R_{ion})i \quad [V]$$

Dove con  $R_{ele}$  si intende la resistenza elettronica, che può essere misurata agli estremi dello stack in condizioni di circuito aperto [6].

Invece per  $R_{ion}$  si intende la resistenza ionica che può essere espressa in funzione dello spessore ( $t_m$ ) e della conduttività della membrana ( $\sigma$ ) e quindi [6]:

$$R_{ion} = \frac{t_m}{\sigma}$$

Sia la resistenza elettronica  $R_{ele}$  e la resistenza ionica  $R_{ion}$  sono espresse in  $[\Omega/\text{cm}^2]$ , mentre la conduttività della membrana è espressa in  $[\text{S}/\text{cm}]$ .

Dove la conduttività della membrana può essere espressa mediante l'equazione di Arrhenius:

$$\sigma(T) = \sigma_{ref} \cdot e^{\left[-\frac{E_{pro}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right]}$$

Dove  $E_{pro}$  è un parametro indipendente dalla temperatura, che rappresenta l'energia di attivazione per il trasporto dei protoni attraverso la membrana.

Mentre  $\eta_{diff}$  rappresenta la sovratensione di diffusione.

Dove per sovratensione di diffusione si intende la seguente relazione:

$$\eta_{diff} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_1}{C_0}$$

Dove con il pedice 0 si intende il riferimento preso e con  $C_1$  e  $C_0$  le rispettive concentrazioni  $[\text{mol}/\text{m}^3]$  [28].

Inoltre si ha che equazione che può essere applicata sia a catodo e anodo nel seguente modo:

$$\eta_{diff,an} = \frac{RT_{an}}{4F} \ln \frac{C_{O_2,me}}{C_{O_2,me,0}} \qquad \eta_{diff} = \frac{RT_{cat}}{2F} \ln \frac{C_{H_2,me}}{C_{H_2,me,0}}$$

Le portate molari dell'acqua consumata e del gas prodotto [mol/s] possono essere espresse mediante le leggi di Faraday nel seguente modo [6] [28]:

$$\dot{n}_{H_2} = \eta_F \frac{n_c I}{zF} \qquad \dot{n}_{O_2} = \eta_F \frac{n_c I}{2zF}$$

In quanto si ha la relazione stechiometrica:  $\dot{n}_{H_2O} = \dot{n}_{H_2} = 2\dot{n}_{O_2}$  e dove  $\eta_F$  rappresenta l'efficienza di Faraday e  $n_c$  il numero di celle connesse in serie dell'elettrolizzatore.

Ricordando che la portata molare dell'idrogeno può essere espressa in kg/s ricorrendo al peso atomico dell'idrogeno che è pari a 1,00794 g.

L'efficienza di Faraday è definita come il rapporto tra la quantità massima effettiva e teorica prodotta dall'elettrolizzatore. Inoltre poiché l'efficienza di Faraday è data dalle perdite di correnti parassite dovute al passaggio del gas, è a volte chiamata efficienza di corrente [13]:

$$\eta_F = \frac{zF \cdot N_{H_2}}{I}$$

Per quanto riguarda gli elettrolizzatori di tipo PEM viene considerata la relazione data da Gorgun [35] secondo cui:

$$\eta_F = \frac{i - i_{loss}}{i}$$

Dove la  $i_{loss}$  rappresenta la corrente interna dispersa ed in generale risulta essere meno dell'1% della densità di corrente operativa.

Per gli elettrolizzatori PEM, l'efficienza di Faraday è considerata come una conseguenza della corrente interne che è data dal movimento dell'ossigeno dall'anodo al catodo o dal movimento dell'idrogeno dal catodo all'anodo e in generale si assume che tale efficienza abbia un valore attorno al 99% e oltre [31] [35].

In base a queste considerazioni si ha dalla bibliografia che un valore più accurato per il rendimento dell'elettrolizzatore può essere ricavato mediante la seguente relazione [31] [32]:

$$\eta_{\text{elettrolizzatore}} = \eta_e \cdot \eta_F$$

Solitamente gli elettrolizzatori lavorano al di sopra della tensione termoneutrale  $U_{tn}$ , che significa che si ha generazione di calore ed è necessario applicare un sistema di raffreddamento nell'elettrolizzatore.

Un bilancio generale dell'energia termica può essere espressa mediante la relazione:

$$C_{th} \frac{dT}{dt} = \dot{Q}_{gen} - \dot{Q}_{loss} - \dot{Q}_{cool}$$

In cui  $C_{th}$  rappresenta la capacità termica dello stack, espresso in [J/K] e dove  $\dot{Q}_{gen}$  e  $\dot{Q}_{loss}$  possono essere approssimate nella forma seguente ed espresse in [W]:

$$\dot{Q}_{gen} = n_C(U - U_{tn}) \cdot I \qquad \dot{Q}_{loss} = \frac{1}{R_{th}}(T - T_{amb})$$

Inoltre  $C_{th}$  può essere ottenuto mediante la relazione:

$$C_{th} = \sum \rho_j V_j C_{pj}$$

Dove  $\rho_j$ ,  $V_j$ ,  $C_{pj}$  rappresentano la densità, il volume e il calore specifico per il j-esimo componente dell'elettrolizzatore.

Tuttavia queste informazioni sono disponibili limitatamente, quindi  $C_{th}$  può essere ricavato mediante la seguente approssimazione:

$$C_{th} \approx \frac{\dot{Q}_{gen}}{\frac{dT}{dt}}$$

La resistenza termica per lo stack può essere approssimata tramite il rapporto tra la costante di tempo termica misurata durante il raffreddamento naturale dello stack e la capacità termica:

$$R_{th} = \frac{\tau_{th}}{C_{th}} \quad [K/W]$$

Inoltre a livello termodinamico è possibile ricavare l'efficienza globale dell'elettrolizzatore considerando la seguente relazione [33]:

$$\eta_{elettrolizzatore} = \frac{HHV_{H_2} \cdot N_{H_2}}{Q_{elec} + Q_{heat,PEM} + Q_{heat,H_2O}}$$

Dove per  $HHV_{H_2}$  [J/kg] si intende il potere calorifico dell'idrogeno, mentre per  $N_{H_2}$  la portata dell'idrogeno espressa in [kg/s], mentre per  $Q_{elec}$  l'apporto di energia elettrica fornito all'elettrolizzatore, mentre per  $Q_{heat,PEM}$  l'apporto di energia termica fornita all'elettrolizzatore e  $Q_{heat,H_2O}$  l'apporto di energia termica dato dallo scambiatore di calore utilizzato per riscaldare l'acqua [33].

I fattori che determinano il comportamento della cella e quindi ne influenzano l'efficienza sono i seguenti [13]:

- Qualità dell'elettrolita
- Densità di corrente
- Temperatura
- Pressione
- Resistenza elettrica all'elettrolita
- Materiale elettrodo
- Materiale separatore

# CAPITOLO 4

## ANALISI DELLE PRESTAZIONE DEGLI ELETTROLIZZATORI PRESENTI SUL MERCATO

In linea con gli obiettivi di questo elaborato, si passa ad una analisi delle prestazioni degli elettrolizzatori presenti sul mercato. Lo studio che viene fatto si concentra esclusivamente su elettrolizzatori alcalini e PEM, e sui dati che le varie aziende produttrici forniscono sulle rispettive schede tecniche.

Quindi sulla base dei dati forniti vengono eseguiti i calcoli necessari per ricavare il rendimento utilizzando la seguente formula:

$$\eta = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot HHV}{P_{el}} \quad \text{e} \quad \eta = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot LHV}{P_{el}}$$

Dove per HHV si intende il potere calorifico superiore relativo all'idrogeno che equivale a 141800000 [J/kg], mentre con LHV quello inferiore che ha valore di 120000000 [J/kg]. Ed inoltre per  $\dot{m}_{H_2}$  si intende la portata di idrogeno, calcolata in [kg/s] ed infine con  $P_{el}$  la potenza, misurata in [W].

## 4.1 Elettrolizzatori Alcalini sul Mercato

Per prima cosa analizziamo gli elettrolizzatori alcalini presenti sul mercato. Gli elettrolizzatori alcalini sono quelli maggiormente presenti in commercio, in quanto come già spiegato nel capitolo 3, sono quelli dalla tecnologia più nota ed affidabile, mentre gli altri sono ancora in fase di sviluppo.

Le aziende che sono state analizzate sono le seguenti: Acta S.p.A. [21], McPhy Energy [22] e la Hydrogenics [23]. Tutte e tre le aziende riportano le misurazioni delle portate di idrogeno in Normal metri cubi o in Normal litri, ciò vuol dire che le misurazioni sono state fatte in condizione normale. Per condizione normale si intende la massa di gas che in condizioni normali, ovvero a temperatura di 0 °C e pressione pari a 760 mmHg o 101325 Pa, occupa un m<sup>3</sup> o un litro. Quindi in base alle caratteristiche dell'idrogeno già citate, si ha che i seguenti calcoli vengono fatti considerando la densità dell'idrogeno pari a 0,089 [kg/Nm<sup>3</sup>].



**Fig. 4.1 – Elettrolizzatore Acta (alcalino) [21]**



Quindi sulla base di queste affermazioni vengono eseguiti i vari calcoli come riportato nella tabella seguente:

<b>Nome - Marca Elettrolizzatore Alcalini</b>	<b>Portata [kg/s]</b>	<b>P<sub>el</sub>[W]</b>	<b>η(LHV)</b>	<b>η(HHV)</b>	<b>Pressione [bar]</b>
<b>EL250 – Acta [21]</b>	6,2E-06	1300	0,57	0,67	30
<b>EL500 – Acta [21]</b>	1,2E-05	2390	0,62	0,73	30
<b>EL1000 – Acta [21]</b>	2,5E-05	4780	0,62	0,73	30
<b>Baby McPhy [22]</b>	9,9E-06	2800	0,42	0,50	1,9
<b>McPhy 1.5 [22]</b>	2,5E-05	7400	0,40	0,47	3
<b>McPhy P2.4 [22]</b>	4,0E-05	10500	0,45	0,53	3
<b>McPhy M3.6 [22]</b>	5,9E-05	16000	0,45	0,53	3
<b>McPhy M5.1 [22]</b>	8,4E-05	20000	0,50	0,60	3
<b>McPhy M6.6 [22]</b>	1,1E-04	23000	0,57	0,67	3
<b>McPhy G10.2 [22]</b>	1,7E-04	38000	0,53	0,63	3
<b>McPhy G12 [22]</b>	1,9E-04	41000	0,55	0,65	3
<b>McPhy Dodicimila [22]</b>	2,0E-04	42000	0,57	0,67	3
<b>McPhy Quindicimila [22]</b>	2,5E-04	52000	0,57	0,67	3
<b>McPhy Diciottomila[22]</b>	3,0E-04	63000	0,57	0,67	3
<b>McPhy S4.5MP [22]</b>	7,4E-05	16000	0,56	0,66	8
<b>McPhy S6.0 Mp [22]</b>	9,9E-05	21000	0,57	0,67	8
<b>McPhy S9.0MP [22]</b>	1,5E-04	31000	0,57	0,68	8
<b>McPhy S12MP [22]</b>	2,0E-04	41000	0,58	0,68	8
<b>McPhy S15MP [22]</b>	2,5E-04	52000	0,57	0,67	8
<b>McPhy S18MP [22]</b>	3,0E-04	60000	0,59	0,70	8
<b>HyStat 10-10 Hydrogenics [23]</b>	2,5E-04	49000	0,61	0,72	11,0
<b>HyStat 15-10 Hydrogenics [23]</b>	3,7E-04	73500	0,61	0,72	11,0
<b>HyStat 10-25 Hydrogenics [23]</b>	2,5E-04	49000	0,61	0,72	26,0

**Tab. 4.1 – Rendimenti elettrolizzatori alcalini sul mercato**

Dalla bibliografia si possono ricavare i riferimenti alle varie aziende produttrici e alle loro schede tecniche da cui sono stati ricavati i dati relativi alle portate e alle rispettive potenze. Da qui in avanti nelle tabelle di calcolo verranno usate due colorazioni distinti

che stanno ad indicare i dati estratti direttamente dalle schede tecniche o da eventuali bibliografie e i dati calcolati, per approfondire gli obiettivi di questa tesi. Quindi come nella prima tabella di calcolo d'ora in avanti saranno indicati con colorazione nera i dati ricavati dalle schede tecniche, mentre con la colorazione blu i dati ricavati dai calcoli. Per determinare la portata di idrogeno in [kg/s] vengono eseguiti i seguenti calcoli:

$$\left[ \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}} \right] \rightarrow \left[ \frac{\text{Nm}^3}{\text{h} \cdot 3600} \right] = \left[ \frac{\text{Nm}^3}{\text{s}} \right] = \left[ \frac{\text{Nm}^3}{\text{s}} \right] \cdot \rho = \left[ \frac{\text{Nm}^3}{\text{s}} \right] \cdot \left[ \frac{\text{kg}}{\text{Nm}^3} \right] = \left[ \frac{\text{kg}}{\text{s}} \right]$$

Quindi utilizzando per esempio il Baby McPhy si hanno i seguenti calcoli:

$$0,4 \left[ \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}} \right] = \frac{0,4}{3600} = 1,1 \cdot 10^{-4} \left[ \frac{\text{Nm}^3}{\text{s}} \right]$$

Considerando che siamo nel caso di condizione Normale, come già specificato in precedenza  $\rho = 0,089 \text{ [kg/Nm}^3\text{]}$  quindi si ha:

$$1,1 \cdot 10^{-4} \left[ \frac{\text{Nm}^3}{\text{s}} \right] \cdot (0,089) \left[ \frac{\text{kg}}{\text{Nm}^3} \right] = 9,9 \cdot 10^{-6} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{s}} \right]$$

Oltre ai  $\text{Nm}^3$  alcune schede tecniche, come quelle dell'Acta S.p.A. usano i  $\text{Nm}^3$ . In questo caso si tratta di eseguire una semplice conversione, tenendo sempre presente che siamo in condizioni normali e che quindi bisogna considerare la densità dell'idrogeno corrispondente a quelle condizioni.

Inoltre vengono calcolate anche alcune pressioni di esercizio in quanto le schede tecniche le forniscono con l'unità di misura [barg] o anche detta bar gauge, che rappresenta la pressione relativa in bar rispetto alla pressione atmosferica. Quindi si effettuano i calcoli di conversione per ottenere la pressione in [bar], che subito sotto viene brevemente spiegata:

$$1 \text{ [barg]} = 1 + 1,01325 \text{ [bar]}$$

## 4.2 Elettrolizzatori PEM sul Mercato

Successivamente si è passato a studiare gli elettrolizzatori di tipo PEM presenti sul mercato. Le aziende che vengono considerate in questa analisi sono: Hydrogenics [24], la Proton OnSite [25] e la Genport Power Solution [26].

Come nel caso degli elettrolizzatori alcalini le misurazioni sono fatte in condizioni normali, quindi considerando una temperatura di 0 °C e una pressione di 101325 Pa o 760 mmHg. L'unica eccezione viene fatta per gli elettrolizzatori della Proton OnSite G4800, G200, G400, G600 Laboratory Hydrogen Gas Generator, le cui misurazioni, riportate sulla scheda tecnica, vengono fatte ad una temperatura di 21 °C e a pressione atmosferica (1 atm) [25]. Quindi di conseguenza è necessario considerare una diversa densità dell'idrogeno, che in questo equivale a 0,083 [kg/Sm<sup>3</sup>].

Quindi come visto nel paragrafo precedente si tratterà di eseguire le stesse operazioni, ma effettuando la modifica sul valore della densità dell'idrogeno, in quando si ha un cambiamento delle condizioni in cui vengono effettuate le misurazioni.



**Fig. 4.2 – Elettrolizzatore PEM (HyLYZER della Hydrogenics) [24]**



**Fig. 4.3 – Stack di un elettrolizzatore PEM [24]**

Per ricavare il valore della densità dell'idrogeno si utilizza la legge dei gas ideali in quanto si ipotizza che per l'idrogeno valgano tali condizioni.

Quindi per ricavare la densità dell'idrogeno bisogna ricorrere alla legge dei gas ideali data dalla seguente relazione:

$$pv = RT$$

Dove p, T e v rappresentano rispettivamente nell'ordine la pressione assoluta (espressa in Pa), la temperatura assoluta (espressa in K) e il volume specifico del gas ed R la costante che si ottiene da rapporto fra la costante universale dei gas  $R_0$  e la massa molecolare (massa contenuta in una mole) del gas  $m_m$  quindi:

$$R = \frac{R_0}{m_m}$$

Nel caso dell'idrogeno  $m_m$  [kg/kmole] equivale a 2, mentre  $R_0$  rappresenta la costante universale dei gas ed equivale ad 8314 [J/ (K kmole)]. Quindi si ha che R per l'idrogeno ha un valore di 4124 [J/K kg] [10].

I valori più comunemente usati relativi alla densità dell'idrogeno possono inoltre essere ricavati mediante la consultazione di specifiche tabelle, di cui brevemente ne vengono riportati alcuni valori nella seguente tabella:

Temperatura [K]	Densità H <sub>2</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]
200	0,1299
250	0,0983
300	0,0819
350	0,0702
400	0,0614
450	0,0546
500	0,0492
550	0,0447
600	0,0410

**Tab. 4.2 – Densità dell'idrogeno a varie temperature alla pressione di 101325 Pa**

Alla luce di queste considerazioni si passa a sviluppare i calcoli dei rendimenti, come mostra la seguente tabella:

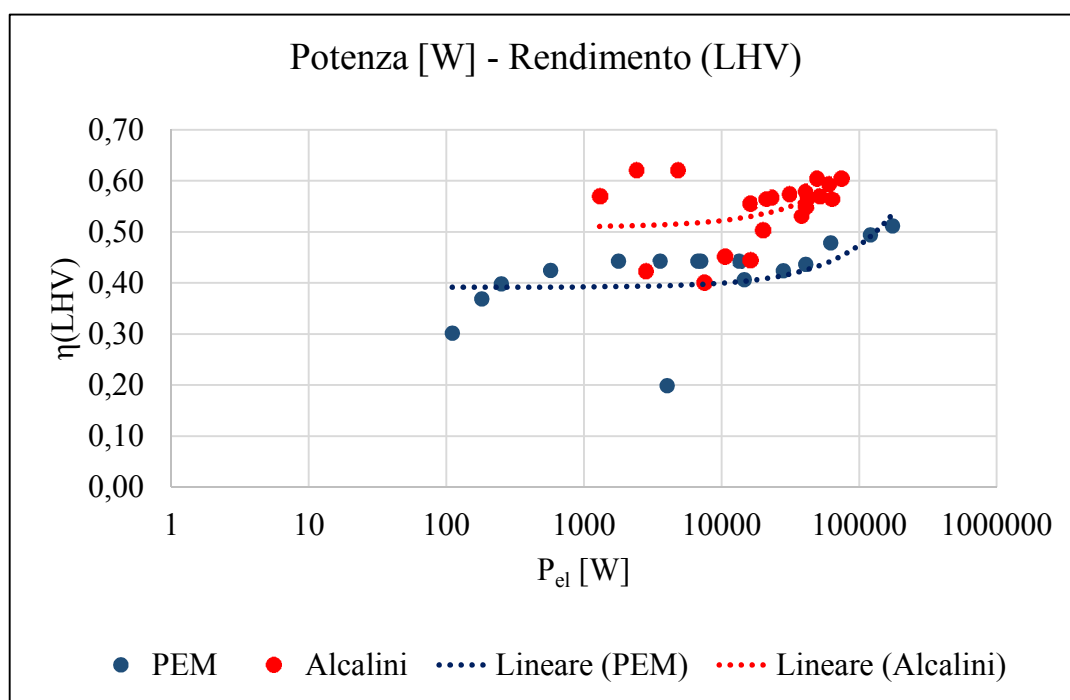
<b>Nome – Marca Elettrolizzatore PEM</b>	<b>Portata [kg/s]</b>	<b>P<sub>el</sub>[W]</b>	<b>η(LHV)</b>	<b>η(HHV)</b>	<b>Pressione [bar]</b>
<b>HyLyzer-1 – Hydrogenics</b> [24]	2,5E-05	6700	0,44	0,52	9,01325
<b>HyLyzer-2 – Hydrogenics</b> [24]	4,9E-05	13400	0,44	0,52	9,01325
<b>G200 – Proton OnSite</b> [25]	2,8E-07	110	0,30	0,36	
<b>G400 – Proton OnSite</b> [25]	5,5E-07	180	0,37	0,44	
<b>G600 – Proton OnSite</b> [25]	8,3E-07	250	0,40	0,47	
<b>G4800 –Proton OnSite</b> [25]	6,6E-06	4000	0,20	0,24	
<b>GenH2 – Genport</b> [26]	2,0E-06	570	0,42	0,50	16
<b>C10 Proton OnSite</b> [25]	2,5E-04	62000	0,48	0,57	31,0
<b>C20 Proton OnSite</b> [25]	4,9E-04	120000	0,49	0,58	31,0
<b>C30 Proton OnSite</b> [25]	7,4E-04	174000	0,51	0,60	31,0
<b>S10 Proton OnSite</b> [25]	0,0000066	1775,5	0,44	0,52	14,8
<b>S20 Proton OnSite</b> [25]	1,3E-05	3551	0,44	0,52	14,8
<b>S40 Proton OnSite</b> [25]	2,6E-05	7035	0,44	0,52	14,8
<b>H4m Proton OnSite</b> [25]	9,9E-05	28000	0,42	0,50	16,0
<b>H6m Proton OnSite</b> [25]	1,5E-04	40800	0,44	0,52	16,0
<b>H2m Proton Onsite</b> [25]	4,9E-05	14600	0,41	0,48	16,0

**Tab. 4.3 – Rendimento elettrolizzatori commerciali PEM**

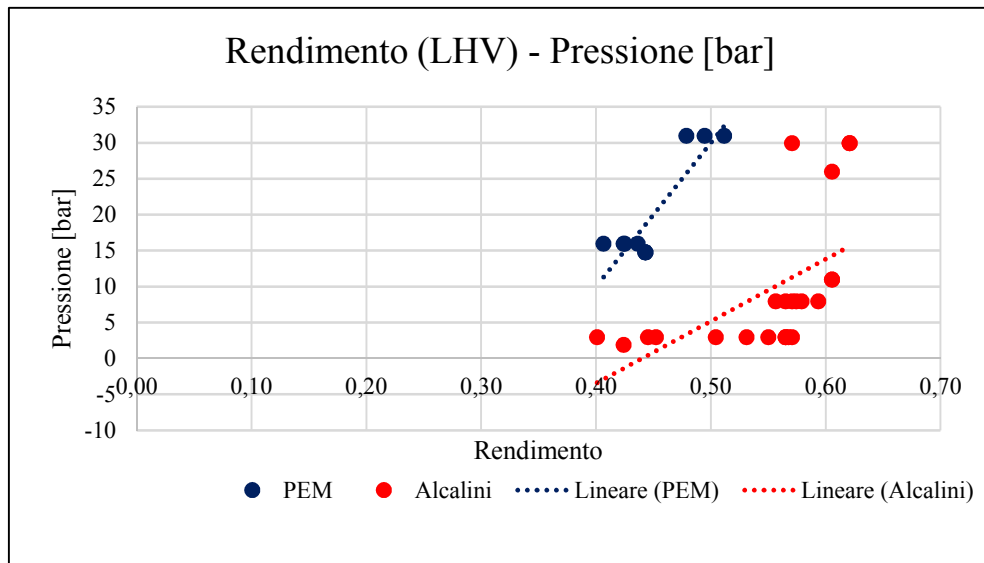
### 4.3 Confronto delle Prestazione degli Elettrolizzatori PEM e Alcalini Presenti sul Mercato

In base a quanto calcolato, basandoci sulle schede tecniche fornite dalle aziende produttrici siamo poi passati ad un analisi delle prestazioni, mettendo a confronto le due tipologie di elettrolizzatori.

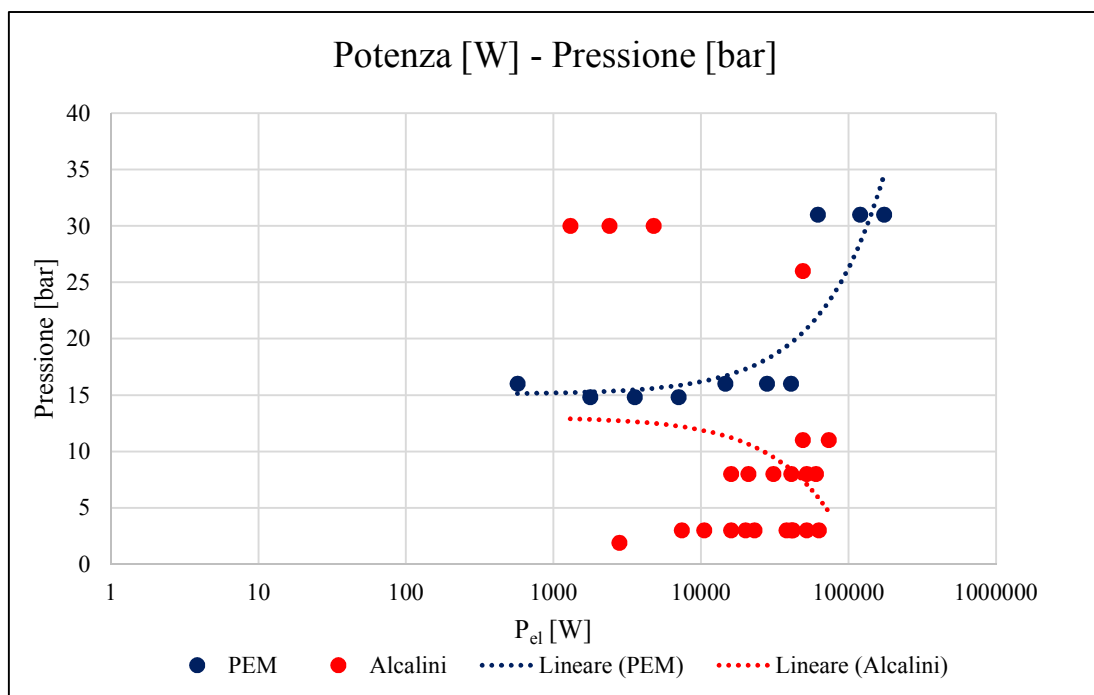
Quindi si è passato a considerare le linee di tendenza date dai seguenti grafici, considerando rendimento, portata e pressione di esercizio dell'elettrolizzatore:



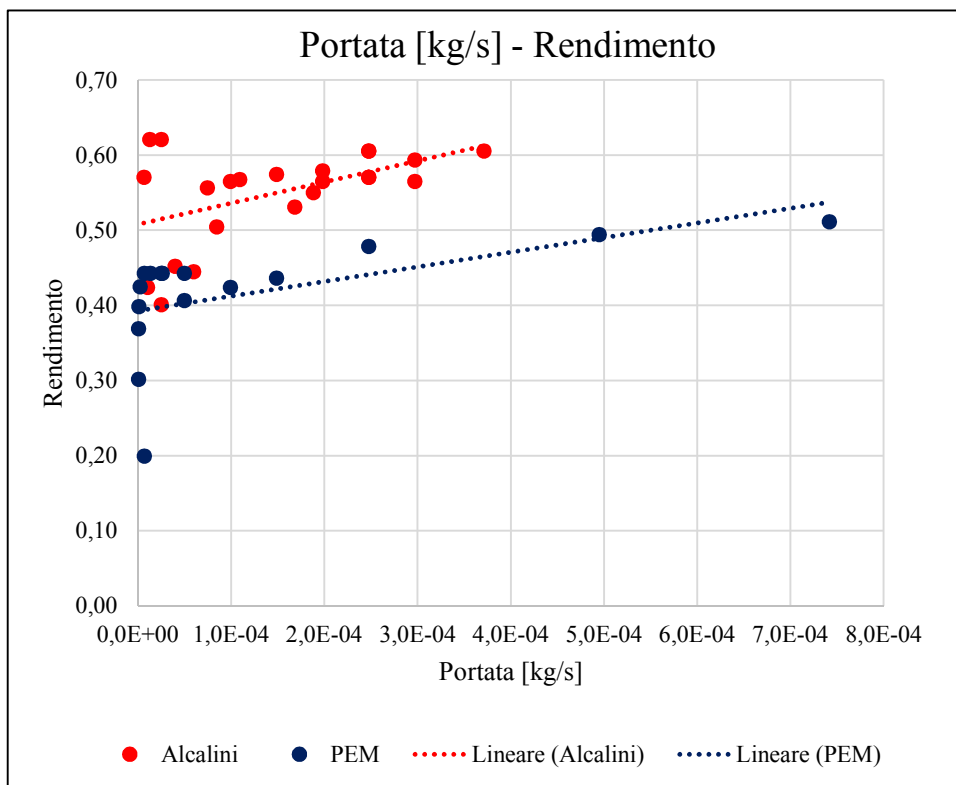
**Fig. 4.4 – Confronto di potenza e rendimento fra elettrolizzatori commerciali alcalini e PEM**



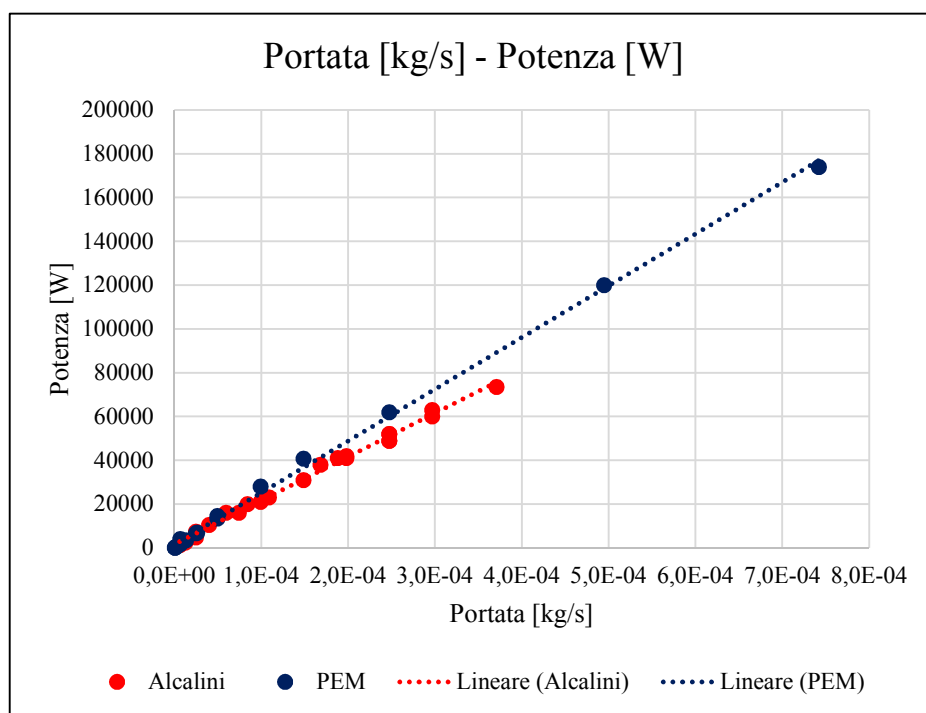
**Fig. 4.5 – Confronto rendimento pressione tra elettrolizzatori commerciali alcalini e PEM**



**Fig. 4.6 – Confronto potenza pressione tra elettrolizzatori commerciali alcalini e PEM**

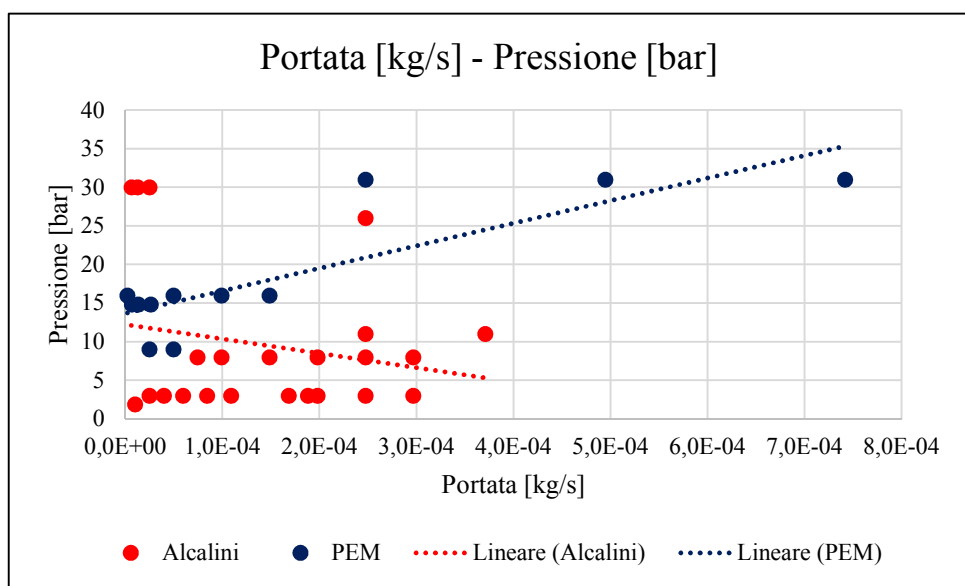


**Fig. 4.7 – Confronto tra portata rendimento elettrolizzatori commerciali alcalini e PEM**



**Fig. 4.8 – Confronto tra portata e potenza elettrolizzatori commerciali alcalini e PEM**



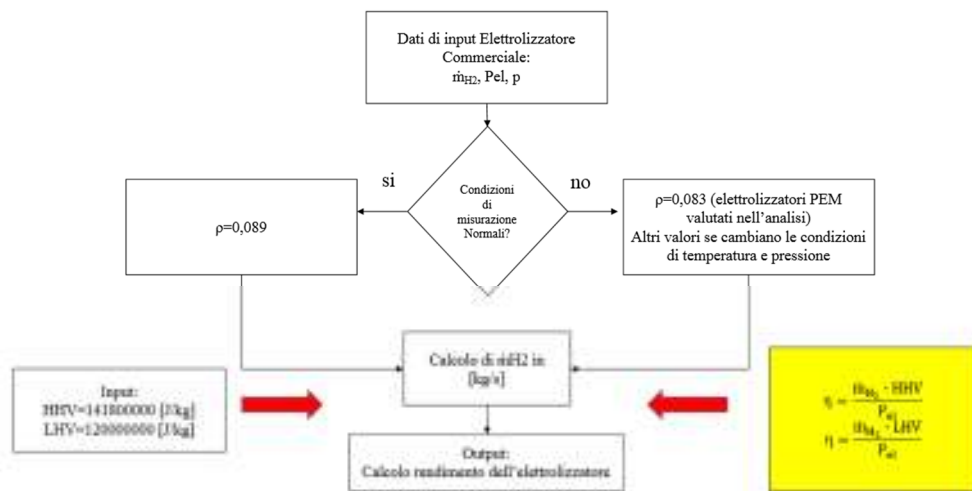


**Fig. 4.9 – Confronto tra portata e pressione tra elettrolizzatori commerciali alcalini e PEM**

L'analisi delle prestazioni appena compiuta conferma quanto detto nel capitolo 3 sugli elettrolizzatori alcalini e PEM, ovvero che attualmente gli alcalini forniscono una prestazione migliore rispetto ai PEM, sia a livello di rendimento che di portate di idrogeno prodotte. Questi dati sono anche giustificati dal fatto che gli elettrolizzatori alcalini rappresentano la tecnologia per la produzione di idrogeno mediante elettrolisi più consolidata, a differenza del PEM che è ancora in fase di sviluppo e possiede molti margini di miglioramento.

Per comprendere al meglio il modus operandi che è stato utilizzato per questi calcoli, in Fig. 4.10 ne è riportato lo schema dettagliato. Il dato di partenza è la potenza elettrica fornita all'elettrolizzatore dalla rete ( $P_{el}$ ), seguito dalla portata indicata dalle rispettive schede tecniche. Quindi inserendo i dati e specificando la condizione di misura con cui vengono riportate le portate di idrogeno è possibile ricavare la portata dell'idrogeno in [kg/s]. Infine dopo aver determinato la portata nell'unità di misura idonea (kg/s) è possibile procedere al calcolo del rendimento, che possiede già come dato di input il potere calorifico dell'idrogeno, già noto dalla bibliografia. Il rendimento può essere espresso sia in funzione del potere calorifico superiore che di quello inferiore.

Di conseguenza è possibile effettuare le analisi fatte, per confrontare le prestazioni e effettuare un confronto accurato tra elettrolizzatori alcalini e PEM.



**Fig.4.10 – Schema di flusso per calcoli elettrolizzatori commerciali**

# **CAPITOLO 5**

## **DETERMINAZIONE DI UN MODELLO FISICO E MATEMATICO**

L'analisi di questo elaborato di tesi prosegue ponendo grande attenzione sugli elettrolizzatori di tipo PEM, in quanto rientrano negli studi effettuati presso il Laboratorio di Microreti di Generazione e Accumulo del Centro Interdipartimentale per la Ricerca Industriale (CIRI) sull'Energia e l'Ambiente, situato a Ravenna all'interno delle strutture del Tecnopolo.

Il capitolo seguente ha come obiettivo quello di determinare un modello matematico che descriva il comportamento generico di un elettrolizzatore. Lo scopo del modello è di prevedere, attraverso una serie di relazioni matematiche l'efficienza dell'elettrolizzatore. Tali relazioni sono ricavate mediante dati empirici ricavati direttamente dal riferimento e fisici, ricavati mediante l'analisi delle curve di polarizzazione del modello di riferimento, unita alla conoscenza della potenza elettrica utilizzata dall'elettrolizzatore.

In conclusione si intende arrivare a determinare un modello che ci permetta di effettuare un'analisi black box su un generico elettrolizzatore.

## 5.1 Ipotesi del modello

Dopo aver determinato le prestazioni degli elettrolizzatori attualmente disponibili sul mercato, possiamo ad analizzare un modo per determinare fisicamente un modello in grado di valutare le prestazioni di un elettrolizzatore.

Per valutare tale modello andiamo ad analizzare modelli creati empiricamente presenti nella letteratura scientifica.

Quindi consideriamo come primo riferimento il modello dato da Garcia-Valverde, Espinosa e Urbina [6] che nel realizzarlo assumono le seguenti ipotesi:

- Gli effetti della pressione non vengono considerati, dal momento che l'obiettivo finale è quello di creare un legame con delle risorse rinnovabili variabili ed intermittenti. Quindi gli elettrolizzatori ad alta pressione non vengono considerati. Gli elettrolizzatori ad alta pressione non vengono considerati perché il loro legame con fonti intermittenti di energia è ancora controverso. Il più grande vantaggio degli elettrolizzatori pressurizzati è quello di generare direttamente idrogeno compresso, riducendo la necessità di utilizzare energia per la compressione, in fasi successive. Tuttavia negli elettrolizzatori pressurizzati ci sono più problemi di “cross-permeation”, corrosione, infragilimento da idrogeno e altre instabilità dei componenti della cella. Alla luce di ciò, sono in fase di sviluppo nuovi elettrolizzatori PEM che usano un elettrolita solido e una nuova configurazione per risolvere questi problemi [6]
- La temperatura è considerata uniforme in tutto lo stack dell'elettrolizzatore. Quindi ogni cella ha un comportamento termico identico [6].
- Lo stack è considerato come una serie di identiche celle elettrolitiche PEM connesse in serie. Quindi la tensione totale di esercizio dello stack può essere calcolata semplicemente moltiplicando la tensione della cella per il numero di celle connesse in serie al suo interno. La tensione della cella è considerata in funzione della densità di corrente [ $A/cm^2$ ], quindi la corrente totale di esercizio può essere ricavata dalla superficie utile della cella [6].
- La membrana è considerata completamente satura di acqua. Quindi la sua conducibilità è in funzione della sola temperatura [6].

- Il sottomodello elettrochimico è basato sulla teoria elettrochimica dell'elettrolizzatore e dipende solamente dalle proprietà della membrana (spessore, superficie utile, conduttività) e dagli elettrocatalizzatori usati (principalmente sull'energia di attivazione all'anodo). Queste ipotesi permettono di simulare facilmente il comportamento elettrochimico del modello in funzione della temperatura, ad una pressione atmosferica costante [6].

Da un punto di vista termodinamico, la tensione minima per attivare la reazione di elettrolisi dell'acqua, corrisponde alla somma del potenziale reversibile, per ogni semi-reazione che si ha in entrambi gli elettrodi. Questo potenziale minimo è condizionato dalle condizioni di pressione e temperatura delle reazioni. Inoltre in sistemi reali il potenziale deve essere applicato in funzione delle perdite cinetiche ai piatti bipolari, agli elettrodi e alle resistenze interne presenti nella cella. Quindi quando la corrente fluisce attraverso gli elettrodi la tensione di esercizio per una singola cella è data dalla tensione reversibile e dalla somma delle varie sovratensione. Quindi si considera l'equazione determinata del capitolo 3:

$$V = U_{\text{rev}} + \eta_{\text{act}} + \eta_{\Omega} + \eta_{\text{diff}} \quad [1]$$

In questo caso non viene considerata la sovratensione di diffusione viene trascurata considerando che è data dalla:

$$\eta_{\text{diff}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_1}{C_0}$$

Dove con il pedice 0 si intende il riferimento preso e con  $C_1$  e  $C_0$  le rispettive concentrazioni [mol/m<sup>3</sup>] [28].

Quindi in base alla formula della sovratensione di diffusione si desume che nel caso considerato si ha  $C_1=C_0$ .

Si può dedurre ciò dal fatto che l'unico caso in cui la sovratensione di diffusione può essere considerata trascurabile è quando le due concentrazioni si uguagliano o sono pressoché uguali, in modo da avere l'argomento del logaritmo naturale uguale ad 1 e quindi  $\ln(1) = 0$ . Quindi l'eq. [1] diventa:

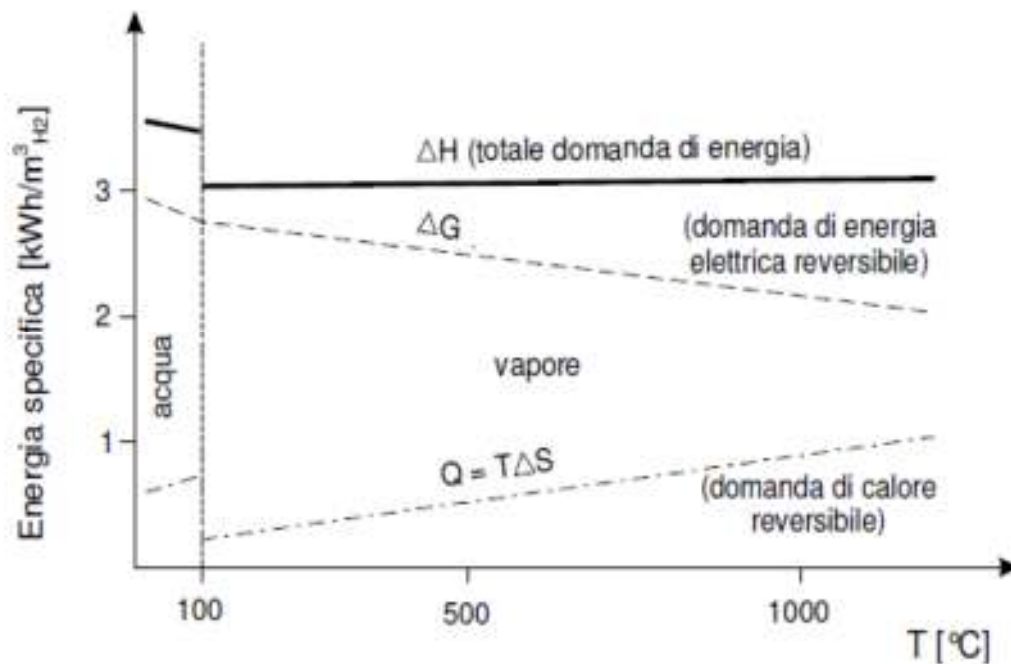
$$V = U_{\text{rev}} + \eta_{\text{act}} + \eta_{\Omega} \quad [V]$$

Inoltre si considera la tensione reversibile come data nel capitolo 3, in condizioni di pressione atmosferica costante, quindi in funzione della sola temperatura [6] [5]:

$$U_{\text{rev}} = 1,5184 - 1,5421 \cdot 10^{-3}T + 9,523 \cdot 10^{-5}T \cdot \ln T + 9,84 \cdot 10^{-8}T^2$$

Questo particolare ci permette di sottolineare come la temperatura possa influenzare le prestazioni di una cella e quindi sull'elettrolisi. Quindi partendo da quanto già detto nel capitolo 3, si può vedere tramite la Fig. 5.1 gli andamenti dell'entalpia, dell'energia libera di Gibbs e dell'entropia di reazione in funzione della temperatura. Inoltre risulta chiaramente che, al crescere della temperatura,  $\Delta H$  aumenta leggermente, mentre  $\Delta G$  decresce sensibilmente e quindi decrescono anche la tensione reversibile  $U_{\text{rev}}$ , la tensione da applicare  $U_{\text{reale}}$  e la quantità di energia elettrica richiesta dall'elettrolisi, mentre l'efficienza aumenta. Un aumento della temperatura di reazione, oltre ad aumentare l'efficienza della cella, causa un aumento della densità di corrente agli elettrodi, che comporta una diminuzione progressiva delle rispettive sovratensioni. Quindi si hanno processi di elettrolisi più efficienti a temperature più elevate a causa delle caratteristiche termodinamiche della molecola d'acqua, con il potenziale della reazione di scissione che si riduce al crescere della temperatura.

Inoltre, la conducibilità ionica e la reazione di superficie di un elettrolita tendono ad aumentare proporzionalmente con la temperatura: l'elettrolisi dell'acqua ad alta temperatura richiede meno energia per raggiungere una determinata densità di corrente in confronto ad un processo a bassa temperatura [13].



**Fig. 5.1 – Influenza della temperatura sull'elettrolisi [13]**

Dopo aver considerato le ipotesi fatte da [6], si passa a valutare gli altri dati necessari per arrivare alla determinazione di un modello. Quindi come altri ipotesi si assumi i dati relativi all'elettrolizzatore usata per arrivare a determinare il modello empirico di [6].

L'elettrolizzatore utilizzato per le prove sperimentali è il LM-2000 della HGenerator ed ha le seguenti caratteristiche [6] [27]:

- Superficie utile della cella 50 [cm<sup>2</sup>]
- 12 celle connesse in serie tra loro
- Membrana di Nafion 117
- Potenza dell'elettrolizzatore 1kW
- Idrogeno prodotto 0,12 m<sup>3</sup>/h



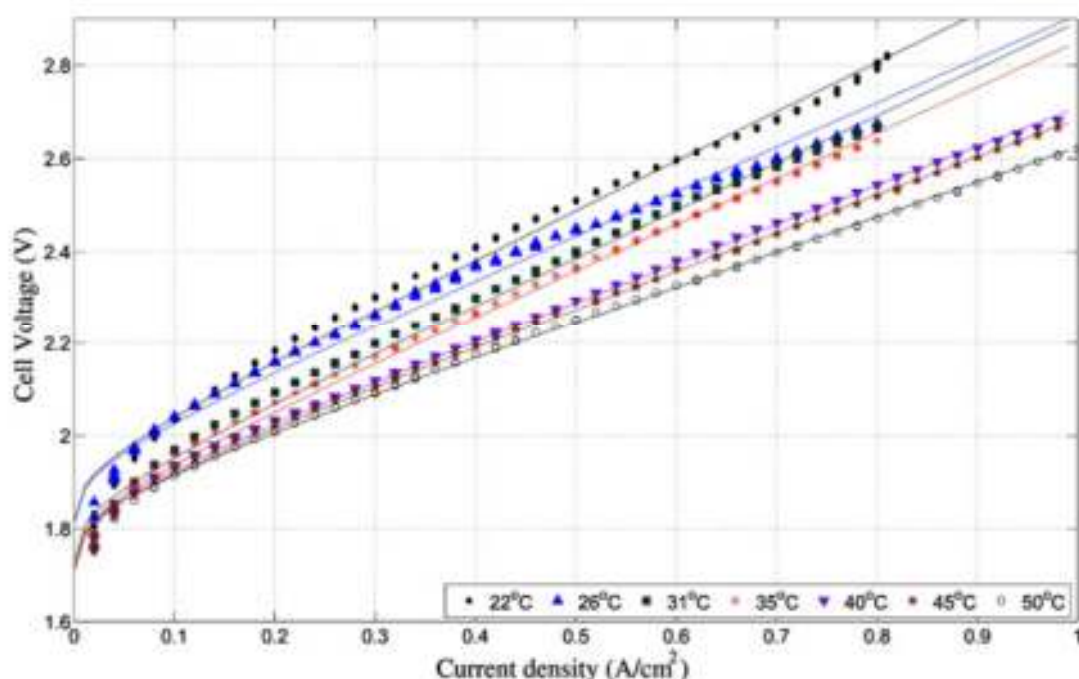
**Fig. 5.2 – Elettrolizzatore LM-2000 [6]**



## 5.2 Determinazione del Modello Fisico e Matematico

Per la determinazione del modello bisogna considerare per prima cosa la curva di polarizzazione dell'elettrolizzatore, per poter determinare il legame fisico tra la tensione e la densità di corrente, che di conseguenza ci permettono di ricavare i primi dati necessari per l'analisi delle prestazioni dell'elettrolizzatore. Poiché nelle ipotesi viene stabilito che lo stack è considerato come una serie di identiche celle elettrolitiche PEM connesse in serie. Quindi la tensione di esercizio può essere calcolata semplicemente moltiplicando la tensione della cella per il numero di celle connesse in serie al suo interno.

Di seguito vengono riportati i grafici delle curve di polarizzazione realizzate tramite le prove effettuate con l'elettrolizzatore LM-2000, con il modello empirico realizzato da [6] a varie temperature:



**Fig. 5.3 – Curva di polarizzazione a differenti temperature [6]**

Questo grafico (Fig. 5.3) permette un'ulteriore riflessione su un altro parametro che influisce fortemente sul dimensionamento dell'elettrolizzatore: la densità di corrente. La densità di corrente rappresenta l'intensità di corrente per unità di superficie degli

elettrodi, che, fissata la produttività della cella, determina la dimensione degli elettrodi a cui è circa proporzionale il costo dell'elettrolizzatore.

Quindi basta osservare le singole curve di polarizzazione per vedere come al diminuire della tensione applicata, diminuisce anche la densità di corrente.

Ciò significa che il tentativo di minimizzare la tensione per massimizzare l'efficienza, a parità di temperatura, comporta una minima densità di corrente e quindi elettrodi molto grandi ed un elettrolizzatore molto costoso. Di conseguenza si ha che tra queste due esigenze bisogna trovare un compromesso. Inoltre la curva di polarizzazione mostra come una temperatura di utilizzo più elevata consenta di applicare una tensione minore, lasciando inalterata la densità di corrente.

Come detto all'inizio del paragrafo, tramite questo grafico si possono ricavare dei primi dati necessari per la costruzione del nostro modello. Quindi per prima cosa bisogna scegliere una temperatura di esercizio da usare come riferimento per poi procedere con la costruzione del modello. In questo caso scegliamo come riferimento la temperatura di esercizio di 40 °C.

Quindi dopo aver scelto la temperatura di riferimento per il nostro modello si possono ricavare i seguenti dati che rappresentano la base del nostro lavoro. Ricordando che come ipotesi si ha che la temperatura è considerata uniforme su tutto lo stack dell'elettrolizzatore. Quindi ogni cella ha un comportamento termico identico [6].

Densità di Corrente [A/cm <sup>2</sup> ]	Tensione della Cella [V]	Densità di Corrente [A/cm <sup>2</sup> ]	Tensione della Cella [V]	Densità di Corrente [A/cm <sup>2</sup> ]	Tensione della Cella [V]
0,0	1,8	0,3	2,1	0,6	2,4
0,0	1,8	0,3	2,1	0,6	2,4
0,1	1,9	0,3	2,1	0,6	2,4
0,1	1,9	0,4	2,2	0,6	2,4
0,1	1,9	0,4	2,2	0,7	2,4
0,1	2,0	0,4	2,2	0,7	2,4
0,1	2,0	0,4	2,2	0,7	2,5
0,2	2,0	0,4	2,2	0,7	2,5
0,2	2,0	0,5	2,3	0,7	2,5
0,2	2,0	0,5	2,3	0,8	2,5
0,2	2,0	0,5	2,3	0,8	2,6
0,2	2,1	0,5	2,3	0,9	2,6
0,3	2,1	0,5	2,3	0,9	2,6
0,3	2,1	0,6	2,3	0,9	2,7
				1,0	2,7

**Tab. 5.1 – Valori della curva di polarizzazione dell'elettrolizzatore alla temperatura di 40°C**

Questi valori risultano fondamentali per determinare gli altri parametri del modello per poter capire al meglio le prestazioni dell'elettrolizzatore analizzato. Infatti tramite la densità di corrente si può ricavare la corrente stessa. La corrente è ottenuta attraverso il prodotto tra la densità di corrente e l'area utile della cella dell'elettrolizzatore; il valore della corrente trovato risulta valido sia per la cella che per l'intero stack. Successivamente tramite il prodotto della corrente con quello della tensione ricavata dalla curva di polarizzazione è possibile determinare la potenza della cella. Di conseguenza è possibile ricavare la potenza dello stack moltiplicando semplicemente per il numero delle celle dell'elettrolizzatore.

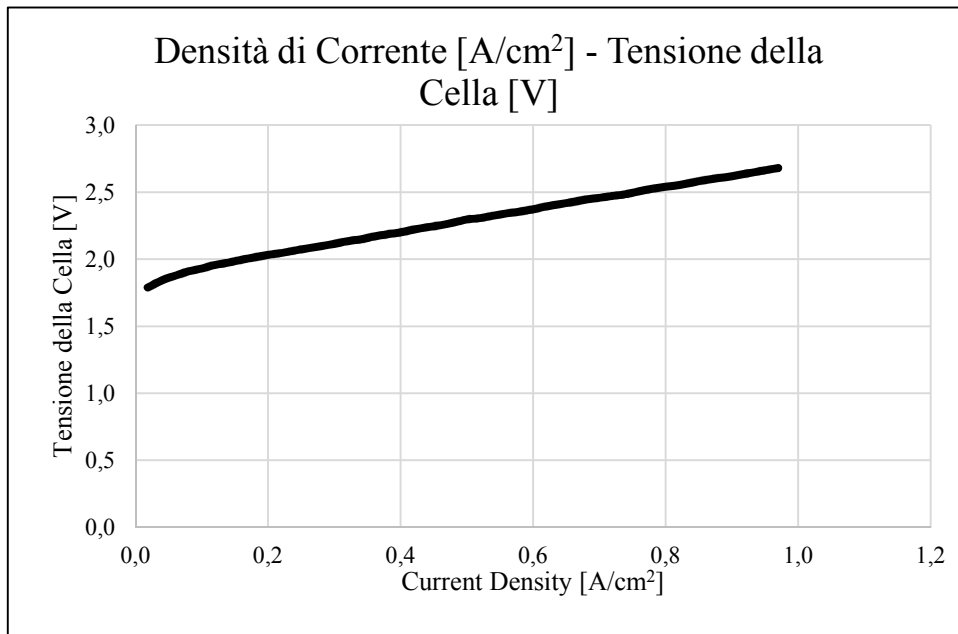
Si riportano brevemente le formule utilizzate, in linea con le ipotesi fatte da Garcia-Valverde, in cui si indica con  $i$  la densità di corrente [ $\text{A}/\text{cm}^2$ ] (ricavata dalla Fig. 5.3), con  $A$  la superficie utile della cella [ $\text{cm}^2$ ] (dato di input dato dalla bibliografia [6]),  $I$  la corrente [ $\text{A}$ ],  $V_C$  la tensione della cella (ricavata dalla Fig. 5.3),  $n_C$  il numero di celle connesse in serie nell'elettrolizzatore,  $P_{elC}$  la potenza della cella [ $\text{W}$ ],  $P_{elS}$  la potenza dello stack [ $\text{W}$ ].

$$I = i \cdot A \quad [\text{A}]$$

$$P_{elC} = I \cdot V_C \quad [\text{W}]$$

$$P_{elS} = n_C \cdot I \cdot V_C = n_C \cdot P_{elC} \quad [\text{W}]$$

Nella tabella (Tab. 5.3) vengono poi riportati tutti i risultati, relativi alle operazioni appena citate (colorazione blu).

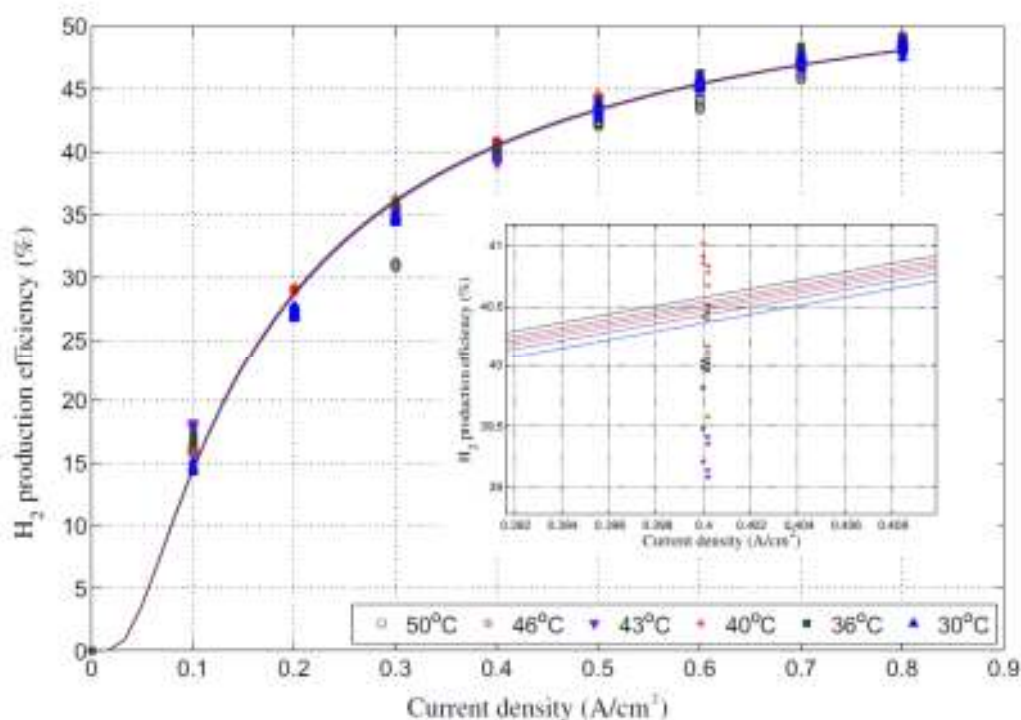


**Fig. 5.4 – Curva di polarizzazione ricavata dall'elettrolizzatore alla temperatura di 40°C**

Oltre alle curve di polarizzazione l'articolo [6], ci fornisce anche un modello per determinare l'efficienza della produzione di idrogeno dell'elettrolizzatore. Quindi si passa ad analizzare il grafico seguente (Fig. 5.5), per andare ad osservare l'efficienza della produzione di idrogeno in funzione della densità di corrente dell'elettrolizzatore alla temperatura di 40 °C.

Considerando inoltre che l'articolo, per efficienza dell'idrogeno prodotto considera la seguente relazione:

$$\eta_{\max, H_2} = \frac{\text{Capacità Nominale PEM [mol/s]}}{\frac{n_C I_{\text{nom}}}{2F}}$$



**Fig. 5.5 – Efficienza dell'idrogeno prodotto in funzione della densità di corrente**  
[6]

Quindi in base alle curve considerate e prendendo come riferimento una specifica temperatura (in questo caso viene considerata una temperatura di 40 °C, essendo già stata scelta per le curve di polarizzazione) è possibile determinare un modello che ci permette di individuare le varie tensioni e potenze sia della cella che dello stack in

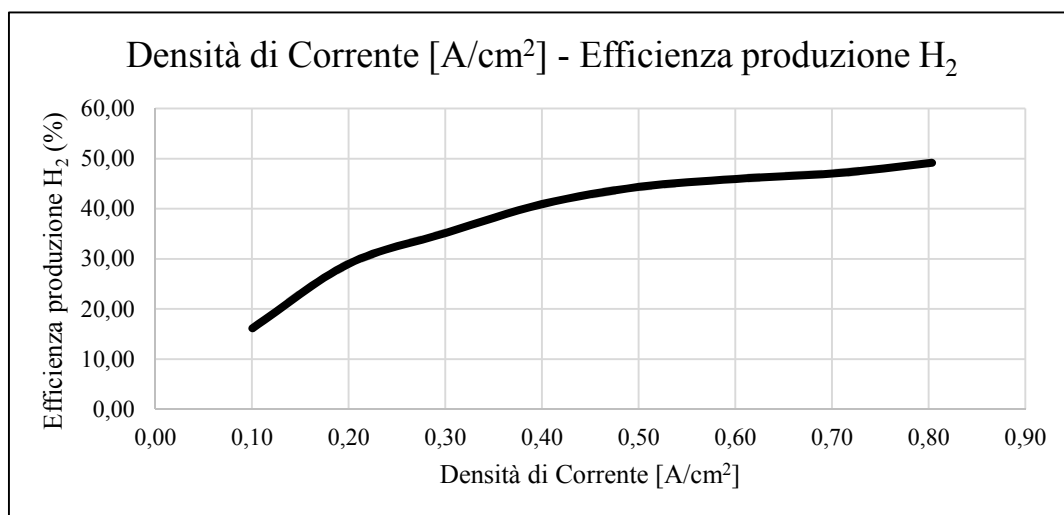
funzione della densità di corrente. Inoltre grazie alla Fig. 5.5 è possibile ricavare una linea di tendenza (logaritmica) piuttosto affidabile (con coefficiente di determinazione  $R^2$  pari a 0,9889) per determinare l'efficienza della produzione dell'idrogeno in funzione della densità di corrente, e quindi di conseguenza ricavare la rispettiva potenza.

I dati che ci permettono di ricavare il modello sono i seguenti:

Densità di Corrente [A/cm <sup>2</sup> ]	$\eta_{H_2}$ Efficienza della produzione di idrogeno (%)
0,10	16,15
0,20	28,96
0,30	35,21
0,40	40,94
0,50	44,38
0,60	45,94
0,70	47,08
0,80	49,17

**Tab. 5.2 – Rendimento in funzione della densità di corrente alla temperatura di 40 °C**

Che determina la seguente curva:



**Fig. 5.6 – Curva che mette in relazione densità di corrente e efficienza dell'idrogeno prodotto ricavata mediante i dati dell'articolo [6]**

Come spiegato in precedenza per arrivare alla determinazione dell'efficienza della produzione di idrogeno dell'elettrolizzatore si utilizza una formula ricavata mediante l'analisi della curva logaritmica che può essere espressa nel modo seguente:

$$y = 15,89 \cdot \ln(x) + 53,966$$

Dove y rappresenta il rendimento, mentre la x rappresenta la densità di corrente espressa in  $[A/cm^2]$ , quindi può anche essere espressa come:

$$\eta_{H_2} = 15,89 \cdot \ln(i) + 53,966 \quad (\%)$$

Che può anche essere espressa come segue per ottenere il rendimento non espresso in %:

$$\eta_{H_2} = 0,1589 \cdot \ln(i) + 0,53966$$

Quindi in base alla curva determinata si possono ricavare le efficienze in funzione di una qualsiasi densità di corrente che a sua volta ci permette di calcolare le rispettive tensione e potenze, come mostra la tabella che segue:

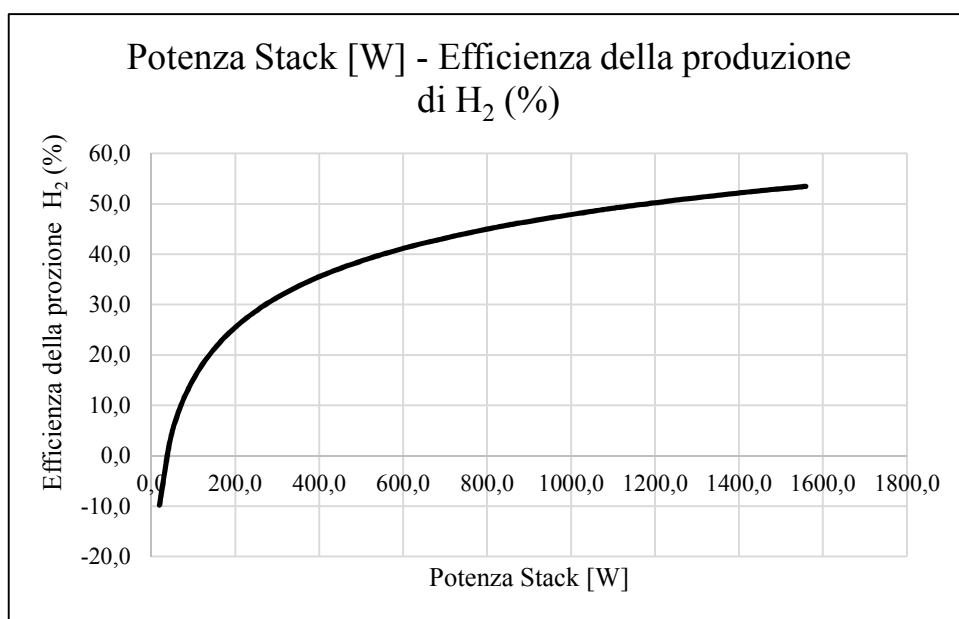
Densità di Corrente [A/cm <sup>2</sup> ]	Corrente [A]	Tensione della Cella [V]	Potenza Cella [W]	Potenza Stack [W]	Efficienza di produzione H <sub>2</sub> (%)
0,0	0,9	1,8	1,6	19,4	-9,8
0,0	2,0	1,8	3,7	45,0	3,1
0,1	3,1	1,9	5,8	69,6	9,7
0,1	4,0	1,9	7,6	91,4	13,8
0,1	5,0	1,9	9,7	117,0	17,5
0,1	6,0	2,0	11,8	141,5	20,3
0,1	7,0	2,0	13,8	165,9	22,7
0,2	8,1	2,0	16,1	193,1	25,0
0,2	9,0	2,0	18,0	216,5	26,6
0,2	10,0	2,0	20,4	244,3	28,4
0,2	11,0	2,0	22,5	269,9	29,9
0,2	12,0	2,1	24,9	298,6	31,4
0,3	13,0	2,1	27,1	325,4	32,6
0,3	14,0	2,1	29,4	352,5	33,7
0,3	15,0	2,1	31,7	380,1	34,8
0,3	16,0	2,1	34,1	408,7	35,8
0,3	17,1	2,1	36,7	440,9	36,9
0,4	18,0	2,2	39,0	468,4	37,7
0,4	19,0	2,2	41,5	497,6	38,6
0,4	20,1	2,2	44,3	531,2	39,5
0,4	21,0	2,2	46,7	560,0	40,2
0,4	22,0	2,2	49,2	590,4	40,9
0,5	23,0	2,3	51,9	623,2	41,7
0,5	24,0	2,3	54,6	655,2	42,3
0,5	25,0	2,3	57,4	688,8	43,0
0,5	26,0	2,3	59,9	718,8	43,6
0,5	27,0	2,3	62,9	754,3	44,2
0,6	28,0	2,3	65,6	787,1	44,8
0,6	29,0	2,4	68,3	819,1	45,3
0,6	30,1	2,4	71,5	858,1	45,9
0,6	31,0	2,4	74,3	891,1	46,4
0,6	32,0	2,4	77,1	925,4	46,9
0,7	33,0	2,4	80,0	960,2	47,4
0,7	34,0	2,4	83,2	998,8	47,9
0,7	35,1	2,5	86,3	1035,3	48,3
0,7	36,0	2,5	89,0	1067,5	48,7
0,7	37,0	2,5	91,9	1102,3	49,2
0,8	39,1	2,5	98,8	1185,0	50,1
0,8	41,0	2,6	104,8	1257,2	50,8
0,9	43,1	2,6	111,6	1339,7	51,6



0,9	45,0	2,6	117,7	1412,2	52,3
0,9	47,0	2,7	124,7	1496,3	53,0
1,0	48,5	2,7	129,9	1559,4	53,5

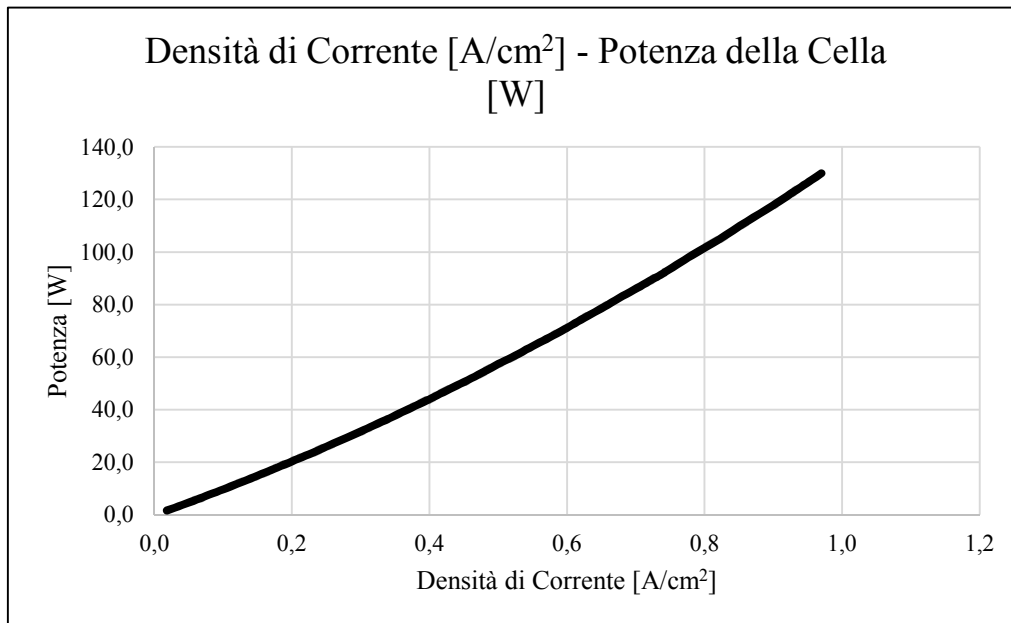
**Tab. 5.3 – Tabella di calcolo del modello**

Di conseguenza si possono ricavare i seguenti grafici in funzione dell'efficienza. Quindi è possibile completare lo studio eseguito da [6], andando ad analizzare il comportamento dell'efficienza in funzione della potenza dello stack, da cui è poi possibile valutare anche il comportamento della potenza espressa dalla singola cella, sapendo che l'elettrolizzatore è composto da 12 celle.

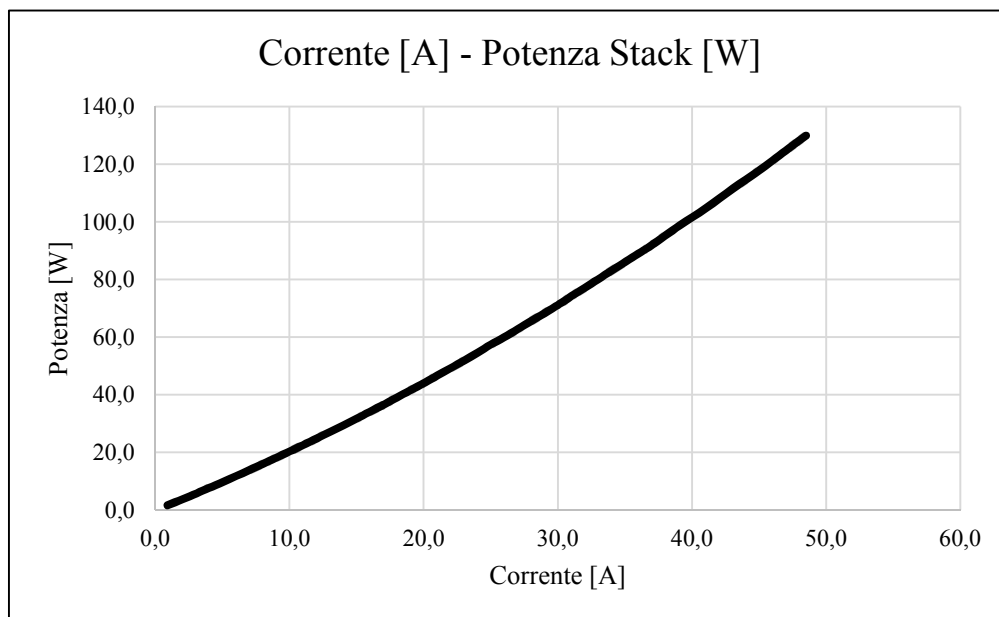


**Fig. 5.7 – Curva che mette in relazione la potenza dello stack dell'elettrolizzatore con l'efficienza dell'idrogeno prodotto, ricavata mediante il modello sviluppato**

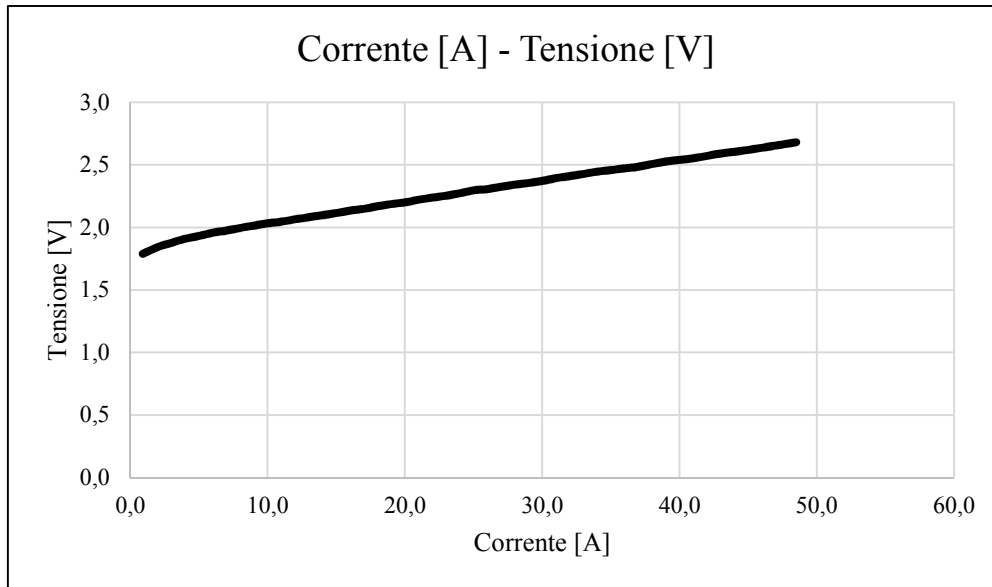
La determinazione dei dati della Tab. 5.3 ci permette inoltre di ricavare altri grafici che ci permettono di valutare le performance dell'elettrolizzatore. Infatti ci permette anche di mettere in relazione la densità di corrente con la potenza sia della cella, che dello stack.



**Fig. 5.8 – Densità di corrente in relazione con la potenza della cella**



**Fig. 5.9 – Confronto tra la corrente e la potenza dell'elettrolizzatore**



**Fig. 5.10 – Confronto tra la corrente e la tensione applicata all'elettrolizzatore**

Inoltre è possibile ricavare da questi dati anche il valore dell'efficienza elettrica tramite la formula già citata nel capitolo 3:

$$\eta_e = \frac{U_{tn}}{U} \cdot 100 \quad [\%]$$

Espressa in [%], dove  $U_{tn}$  rappresenta il potenziale termoneutrale della cella e  $U$  è il voltaggio effettivo presente nella cella, maggiore di  $U_{tn}$  a causa delle inefficienze elettriche (come spiegato nel capitolo 3).

Quindi si hanno i seguenti valori espressi in tabella:

Densità di Corrente [A/cm <sup>2</sup> ]	Tensione della Cella [V]	$\eta_e = U_{tn}/U_{reale}$ Efficienza Elettrica (%)
0,0	1,8	82,86
0,0	1,8	80,37
0,1	1,9	78,84
0,1	1,9	77,63
0,1	1,9	76,72
0,1	2,0	75,70
0,1	2,0	75,08
0,2	2,0	74,22
0,2	2,0	73,62
0,2	2,0	72,91
0,2	2,0	72,45
0,2	2,1	71,77
0,3	2,1	71,21
0,3	2,1	70,65
0,3	2,1	70,11
0,3	2,1	69,47
0,3	2,1	68,94
0,4	2,2	68,32
0,4	2,2	67,81
0,4	2,2	67,31
0,4	2,2	66,72
0,4	2,2	66,24
0,5	2,3	65,76
0,5	2,3	65,20
0,5	2,3	64,55
0,5	2,3	64,28
0,5	2,3	63,74
0,6	2,3	63,29
0,6	2,4	62,94
0,6	2,4	62,43
0,6	2,4	61,92
0,6	2,4	61,50
0,7	2,4	61,09
0,7	2,4	60,60
0,7	2,5	60,28
0,7	2,5	59,96
0,7	2,5	59,65
0,8	2,5	58,65
0,8	2,6	58,05
0,9	2,6	57,18

0,9	2,6	56,61
0,9	2,7	55,85
1,0	2,7	55,31

**Tab. 5.4 – Calcolo dell'efficienza elettrica**

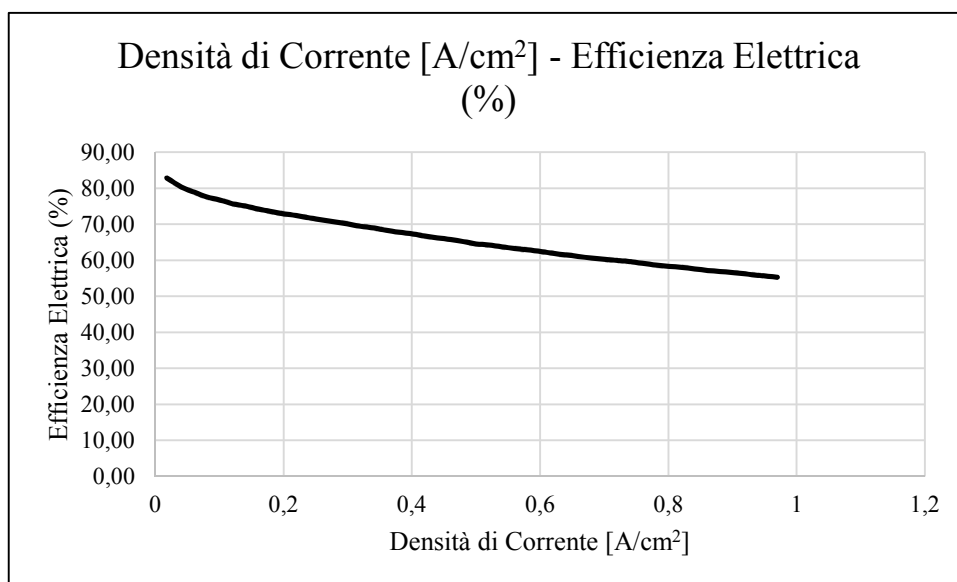
In base a questi dati si può inoltre ricavare un'equazione che ci permette di ricavare l'efficienza elettrica in funzione della densità di corrente e della potenza elettrica e così via.

$$\eta_e = 8 \cdot 10^{-6} \cdot P_{elS}^2 - 0,0285 \cdot P_{elS} + 80,191 \quad (\%)$$

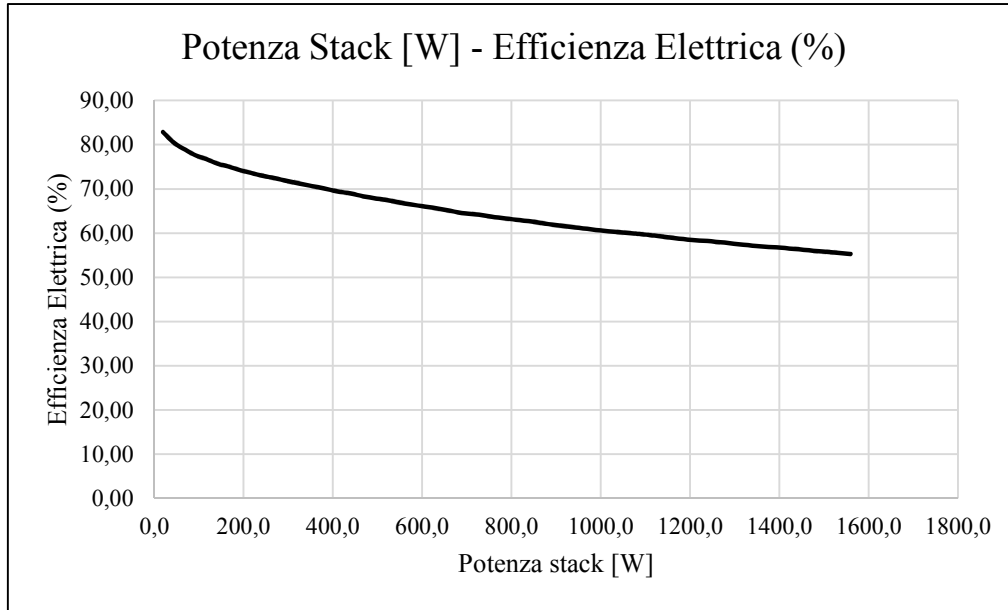
$$\eta_e = 79,439 \cdot e^{-0,393i} \quad (\%)$$

Il valore di  $U_{tn}$  può essere ricavato semplicemente dalla bibliografia, in quanto è un valore che rimane pressoché costante al variare della temperatura [2], [5], [6], [28]. Quindi si assume  $U_{tn}$  pari a 1,482 V.

Inoltre sempre dalla bibliografia si ha che l'efficienza elettrica dell'elettrolizzatore equivale all'incirca con l'efficienza dell'elettrolizzatore [6] [31] [36] [37] [38].



**Fig. 5.11 – Andamento dell'efficienza elettrica in funzione della densità di corrente**



**Fig. 5.12 – Efficienza elettrica in funzione della potenza dell'intero stack**

Inoltre in base alle considerazioni fatte fino adesso, si può arrivare a determinare un sistema di equazioni che ci permette di determinare l'efficienza della produzione di idrogeno e l'efficienza elettrica in funzione della potenza o della densità di corrente:

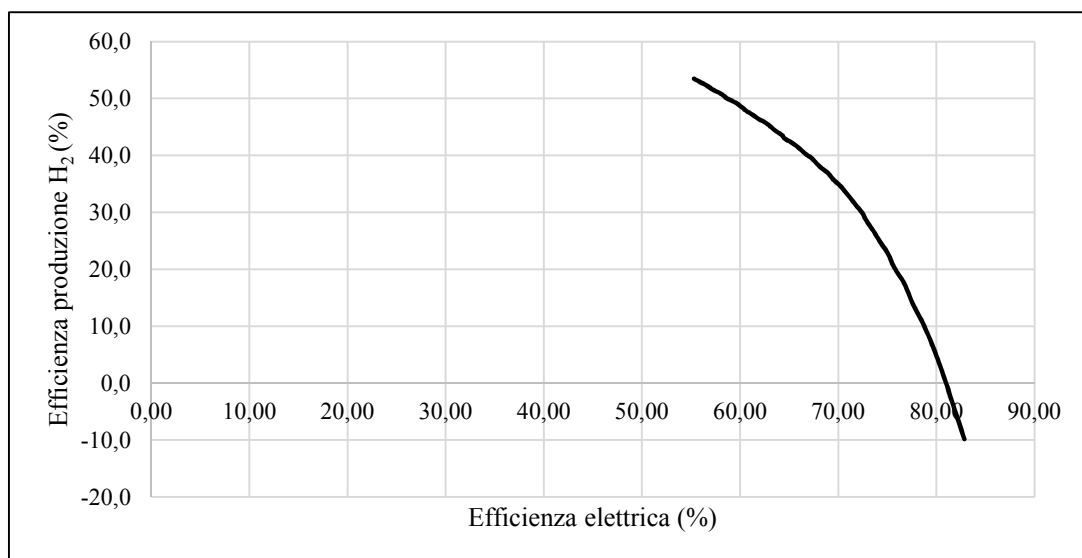
$$\begin{cases} \eta_e = 8 \cdot 10^{-8} \cdot P_{eIS}^2 - 0,0003 \cdot P_{eIS} + 0,8019 \\ \eta_{H_2} = 14,28 \cdot \ln(P_{eIS}) - 50,542 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \eta_e = 0,7944 \cdot e^{-0,393i} \\ \eta_{H_2} = 0,1589 \cdot \ln(i) + 0,53966 \end{cases}$$

Quindi tramite questo sistema di equazioni si può arrivare a determinare in maniera matematica i vari parametri dell'elettrolizzatore.

Inoltre per approfondire al meglio anche le considerazioni successive è utile anche riportare la relazione che si può ricavare mettendo in relazione i due rendimenti. Quindi si ha la seguente relazione:

$$\eta_{H_2} = -0,0716 \cdot \eta_e^2 + 7,8171 \cdot \eta_e - 162,22 \quad (\%)$$



**Fig. 5.13 – Confronto tra efficienza elettrica e efficienza della produzione di idrogeno dell'elettrolizzatore**

In conclusione come fatto nel capitolo 4 si può arrivare alla determinazione di uno schema per comprendere al meglio il funzionamento del modello matematico appena creato, riassumendo brevemente i dati di input necessari: data una curva di polarizzazione si seleziona la temperatura che si vuole utilizzare come riferimento, si passa alla determinazione della potenza, corrente ecc. In funzione di questi dati si ricavano i dati necessari per determinare l'efficienza elettrica. E successivamente considerando la curva data dall'efficienza di produzione dell'idrogeno in funzione della densità di corrente, si ricavano i parametri necessari per realizzare un'equazione che per determinare entrambe le efficienze in funzione o della potenza applicata all'elettrolizzatore o della densità di corrente.





# **CAPITOLO 6**

## **CONFRONTO DEL MODELLO CON GLI ELETTROLIZZATORI PEM PRESENTI SUL MERCATO**

L'elaborato di questa tesi procede al confronto del modello creato con gli elettrolizzatori di tipo PEM studiati nel capitolo 4. Quindi si procede ad un'analisi del rendimento degli elettrolizzatori in funzione dei parametri ricavati dal modello del capitolo 5. In modo da poter ricavare un'analisi più approfondita sugli elettrolizzatori commerciali.

Inoltre in questo capitolo verrà effettuata un'analisi più approfondita sulla sensibilità del modello formulato nel capitolo 5, per capire al meglio le prestazioni degli elettrolizzatori commerciali analizzati nel capitolo 4, essendo questi ultimi progettati per applicazioni industriali e commerciali e quindi dotati di una maggiore potenza, rispetto a quello del modello.

## 6.1 Confronto del Rendimento Globale dell'Elettrolizzatore del Modello con gli Elettrolizzatori PEM presenti sul Mercato

Passiamo ora a confrontare i dati raccolti nei capitoli precedenti. Date le informazioni raccolte sugli elettrolizzatori di tipo PEM presenti sul mercato si può procedere a determinarne un'unica linea di tendenza, per poterne vedere al meglio l'andamento.

Come visto nel capitolo 5, l'articolo di Garcia – Valverde [6] fornisce tutti i dati relativi all'elettrolizzatore utilizzato quindi in base questo è possibile determinarne il rendimento complessivo, in quanto viene fornita la potenza elettrica e la portata. Quindi si ha che:

$$\dot{m}_{H_2} = 0,12 \text{ [Nm}^3\text{/h]} = \frac{0,12}{3600} = 3,33 \cdot 10^{-5} \text{ [Nm}^3\text{/s]}$$

E come fatto per gli elettrolizzatori commerciali si passa ad esprimere la portata in [kg/s]:

$$\dot{m}_{H_2} = 3,33 \cdot 10^{-5} \cdot \rho = 3,33 \cdot 10^{-5} \cdot 0,089 = 2,96667 \cdot 10^{-6} \text{ [kg/s]}$$

Quindi si procede con il calcolo del rendimento:

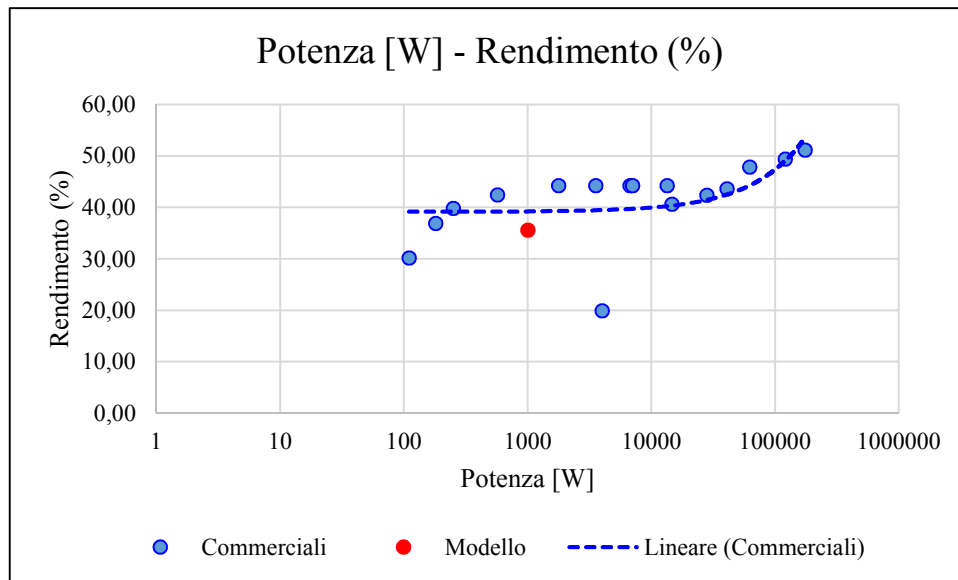
$$\eta_{el} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot HHV}{P_{el}} = \frac{2,96667 \cdot 10^{-6} \cdot 141800000}{1000} = 0,42$$

$$\eta_{el} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot 120000000}{1000} = 0,36$$

$$\eta_{el}(HHV) = 0,42 \cdot 100 = 42\%$$

$$\eta_{el}(LHV) = 0,36 \cdot 100 = 36\%$$

In base a questi calcoli si può vedere come anche l'elettrolizzatore del modello sia in linea con la tendenza del rendimento degli altri elettrolizzatori presenti sul mercato. Tale affermazione può essere dimostrata nel seguente grafico cui viene posto in colorazione diversa l'elettrolizzatore utilizzato per costruire il modello:



**Fig. 6.1 – Rendimento complessivo del modello e degli elettrolizzatori commerciali di tipo PEM**

## 6.2 Applicazione del Modello sugli Elettrolizzatori presenti sul Mercato di tipo PEM

Dopo aver verificato che l'elettrolizzatore utilizzato dal modello risulta essere in linea con le prestazioni degli elettrolizzatori di tipo PEM presenti sul mercato si procede ad un'analisi più approfondita, ovvero applicando il modello ricavato dal capitolo 5 sugli elettrolizzatori commerciali. Quindi si passa ad applicare la relazione formulata nel capitolo 5:

$$\eta_e = 8 \cdot 10^{-8} \cdot P_{eIS}^2 - 0,0003 \cdot P_{eIS} + 0,8019$$

L'applicazione del modello in una prima prova risulta difficoltoso in quanto i valori restituiti risultano non idonei e la risposta al problema è data dal fatto che il modello è stato determinato sulla base di un singolo stack e su un numero fisso di celle. Infatti gli elettrolizzatori di tipo PEM presenti sul mercato risultano essere costituiti da uno o più stack connessi tra loro in parallelo, composti a loro volta da un numero differente di celle. Non potendo conoscere tutti i dati relativi alle caratteristiche tecniche degli elettrolizzatori commerciali, si procede ad un'analisi di sensibilità del modello, per comprendere al meglio il range di applicazione del modello.

Nella tabella seguente osserviamo i dati raccolti nell'analisi degli elettrolizzatori presenti sul mercato di tipo PEM che variano proprio utilizzando un numero differente di stack (connessi in parallelo):

Nome/Marca Elettrolizzatore PEM	$P_{el}$ [W]	$\eta_e$ Efficienza elettrica modello (%)	Numero stack connessi in parallelo	$\eta_e$ (%)	$\eta$ HHV (%)
HyLyzer-1 – Hydrogenics [24]	6700	238,31	3	53,09	52,32
HyLyzer-2 – Hydrogenics [24]	13400	1114,67	6	53,09	52,32
G200 – Protononsite [25]	110	76,9868	4	79,37	35,66
G400 – Protononsite [25]	180	75,0492	2	77,55	43,59
G600 – Proton OnSite [25]	250	73,19	3	77,75	47,08
G4800 –Proton OnSite [25]	4000	88,19	11	70,34	23,54
GenH2 – Genport [26]	570	65,6892	2	72,29	50,19
C10 Proton OnSite [25]	62000	28972,19	23	57,45	56,54
C20 Proton OnSite [25]	12000 0	111680,19	77	52,87	58,43
C30 Proton OnSite [25]	17400 0	237068,19	60	60,47	60,44
S10 Proton OnSite [25]	1775,5	52,144202	1	52,14	52,32
S20 Proton OnSite [25]	3551	74,536808	2	52,14	52,32
S40 Proton OnSite [25]	7035	265,0698	4	52,17	52,32
H4m Proton OnSite [25]	28000	5512,19	15	52,07	50,08
H6m Proton OnSite [25]	40800	12173,31	20	52,28	51,55
H2m Proton Onsite [25]	14600	1347,47	8	52,09	48,02

**Tab. 6.1 – Applicazione del modello determinato nel capitolo 5 sugli  
elettrolizzatori di tipo PEM presenti sul mercato**

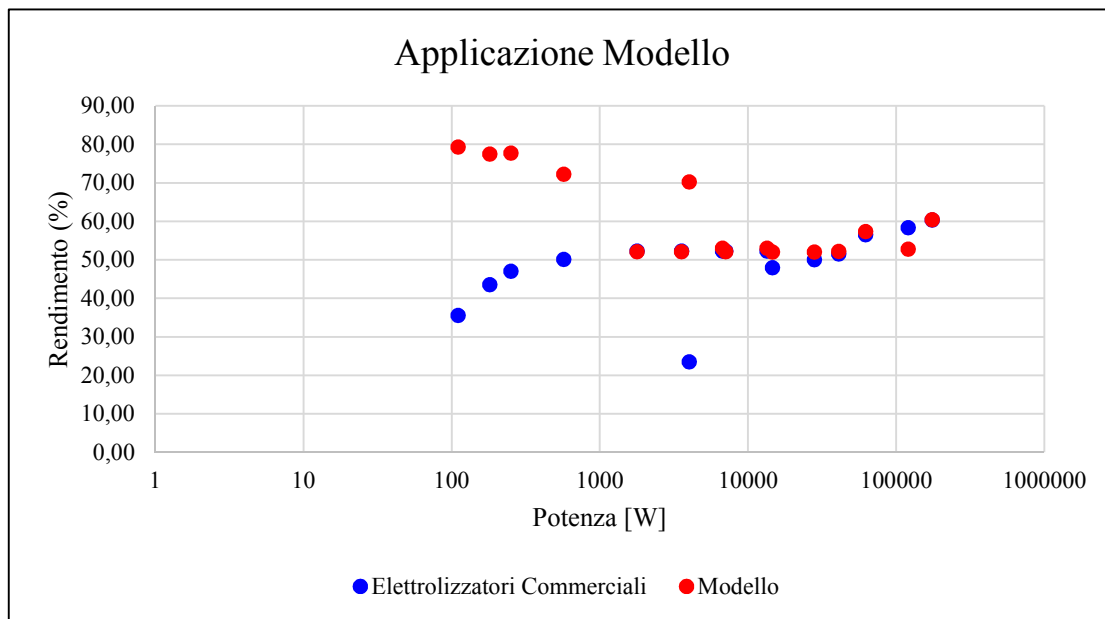
Come vediamo già dalla tabella (Tab. 6.1) possiamo notare come il modello risulti idoneo per quasi tutti gli elettrolizzatori.

Per avere l'efficienza corretta abbiamo ipotizzato che gli elettrolizzatori presenti abbiamo più di uno stack, connessi tra loro in parallelo.

Per ricavare il rendimento in base a questa ipotesi basta considerare la formula dell'efficienza elettrica utilizzata fino ad esso dividendola per il numero di stack ipotizzato in parallelo:

$$\eta_e = 8 \cdot 10^{-8} \left( \frac{P_{el}}{m} \right)^2 - 0,0003 \cdot \left( \frac{P_{el}}{m} \right) + 0,8019$$

Dove con m si intende il numero degli stack connessi in parallelo all'interno dell'elettrolizzatore.



**Fig. 6.2 – Applicazione del modello**

Gli unici problemi riscontrati si hanno sugli elettrolizzatori della serie G della Proton OnSite e sulla serie C sempre della Proton OnSite. Le cause di questi problemi possono essere ricondotti a varie ipotesi a partire dal fatto che gli elettrolizzatori di tipo PEM della serie G sono realizzati per applicazioni da laboratorio quindi lavorano con potenze molto più basse, mentre quelli della serie S sono gli elettrolizzatori con la maggiore potenza elettrica presenti nel nostro elaborato di tesi. Inoltre questo elaborato di tesi si concentra su un'analisi black box in cui non siamo a conoscenza di tutti i dati e le caratteristiche tecniche degli elettrolizzatori commerciali.

I principali problemi legati alla validità del modello possono essere ricondotti alle seguenti ipotesi:

- Temperatura e pressione di esercizio dell'elettrolizzatore
- Materiale dell'elettrolizzatore
- Dimensioni dei componenti dell'elettrolizzatore e analisi di sensibilità del modello

### ***Temperatura e pressione di esercizio dell'elettrolizzatore***

Il modello viene costruito sulla base della curva di polarizzazione alla temperatura di 40°C, quindi la si suppone come temperatura di esercizio. In realtà per gli elettrolizzatori individuati dalla nostra ricerca non si hanno dati sulla effettiva temperatura di esercizio di questi ultimi, quindi per quanto appreso dal capitolo 5, in cui si spiega in maniera completa l'importanza della temperatura sulle prestazioni dell'elettrolizzatore.

Un altro importante fattore che può incidere è dato dal fatto che l'analisi fatta da Garcia-Valverde [6] sull'elettrolizzatore di modello è dato dal fatto che gli effetti della pressione vengono trascurati (si ipotizza una pressione atmosferica costante) e che la curva di polarizzazione varia principalmente in funzione della temperatura. Come sappiamo dalla teoria però la pressione di esercizio incide sulle prestazioni (prestazioni della membrana ecc.) e dalle schede tecniche sappiamo (Tab. 4.3) che gli elettrolizzatori di tipo PEM operano tutti ad una pressione più elevata. Infatti Garcia-Valverde [6] afferma che in condizioni di esercizio in cui si hanno pressioni elevate il modello deve essere necessariamente modificato. Quindi questo può essere un primo fattore che incide sull'applicazione del modello.

## ***Materiale dell'elettrolizzatore***

Analizzando la teoria dell'elettrolizzatore si desume che anche le caratteristiche dei materiali utilizzati per realizzare i vari componenti incidono sulla prestazione complessiva della macchina.

Per prima cosa non conosciamo il materiale della membrana degli elettrolizzatori commerciali (l'elettrolizzatore considerato dal modello possiede una membrana di Nafion 117), che come sappiamo dal capitolo 3, incide fortemente sulle prestazioni e sui costi dell'elettrolizzatore. Inoltre come già espresso nel paragrafo citato la membrana ha reazioni diverse, a livello di performance, durata ecc. a seconda delle condizioni di esercizio scelte per la macchina, in quanto si tratta di un materiale soggetto a degrado.

Inoltre non siamo a conoscenza dei materiali utilizzati per gli elettrodi, poiché come sappiamo ogni metallo ha un diverso livello di attività, di resistenza elettrica e resistività alla corrosione. Platino e ora sono noti per essere due delle migliori scelte come elettrodi, ma i loro prezzi elevati limitano il loro utilizzo in elettrolizzatori commerciali e industriali [13].

Infatti la scelta dei separatori e dei collettori di corrente sono responsabili del 48% del costo dell'intero stack dell'elettrolizzatore. Quindi risulta ovvio che le aziende produttrici di elettrolizzatori per poter presentare un elettrolizzatore appetibile per il mercato devono determinare un compromesso tra prestazioni e costo dei materiali [1].

Inoltre non avendo dati precisi sui materiali, ma solo ipotesi date dalla bibliografia, si ha che non siamo in grado di calcolare per gli elettrolizzatori commerciali la resistenza elettrica dell'elettrolita. In quanto la resistenza di un oggetto misura il valore della propria opposizione al passaggio di corrente elettrica, quindi in linea di massima maggiore è la resistenza, minore è l'efficienza. Quindi si ha che la resistenza elettrica all'elettrolita è dato dalla relazione:

$$R = \frac{\rho \cdot l}{A}$$

In cui si ha che “A” equivale all'area della sezione trasversale, “ $\rho$ ” è la resistività del materiale, “l” la lunghezza del tratto percorso dalla corrente. Inoltre la resistività



elettrica equivalente è costituita da diverse variabili tra le quali la resistività degli elettrodi, l'ammettenza elettrica dell'elettrolita e la reazione tra le superfici degli elettrodi e dell'elettrolita. Pertanto la resistività equivalente è funzione dello spazio tra gli elettrodi, della grandezza e dell'allineamento degli elettrodi e della forzatura alla fuga delle bolle [13].

Inoltre fattore che avvalora il modello è dato dal fatto che oltre alla resistenza non siamo in grado di determinare quanto incidono le dispersioni sul rendimento degli elettrolizzatori.

L'ipotesi che le prestazioni del modello siano legate alla tipologia della membrana sono confermate dalle ipotesi fatte nel capitolo 4, in cui si afferma che il modello elettrochimico dipende dalle caratteristiche della membrana utilizzata dall'elettrolizzatore (spessore, superficie utile, conduttività).

Inoltre come tutti i materiali, anche i materiali dell'elettrolizzatore, possono essere definiti mediante diversi metodi di fabbricazione. Infatti oltre a non conoscere l'entità esatta dei materiali degli elettrolizzatori commerciali, non siamo a conoscenza per esempio del metodo di sintesi degli elettrocatalizzatori (metodo Pechini-Adams, metodo della fusione di Adams, metodo del solfuro complesso ecc.) o se vengono usati dei catalizzatori alla superficie degli elettrodi [1].

### ***Dimensione dei componenti dell'elettrolizzatore e analisi di sensibilità del modello***

Uno dei problemi maggiori che riscontriamo riguarda il numero elevato di stack, connessi in parallelo, necessari per la serie S per ottenere l'efficienza reale dell'elettrolizzatore. Una possibile causa può essere data dal fatto che non si ha un dato certo sull'effettivo numero di celle all'interno degli stack degli elettrolizzatori commerciali e soprattutto non se conosce la dimensione. Effettuando un'analisi di sensibilità sul modello creato nel capitolo 5, quindi procedendo ad uno studio delle performance del modello al variare delle dimensioni della superficie utile della cella, del numero di celle connesse in serie all'interno dello stack dell'elettrolizzatore e del numero di stack connessi in parallelo tra loro, si possono determinare i limiti di validità del modello stesso. L'analisi di sensibilità ha una sua utilità in quanto al variare della

dimensione della cella si hanno dimensioni dello stack diverso, che di conseguenza incide sulla potenza elettrica, sulla corrente applicata all'intero stack, che di fatto influenzano anche l'efficienza.

Tale studio è avvalorato anche dalle ipotesi considerate nella costruzione del modello ovvero che vale l'ipotesi per cui lo stack è considerato come una serie di identiche celle elettrolitiche PEM connesse in serie. Quindi la tensione totale di esercizio dello stack può essere calcolata semplicemente moltiplicando la tensione della cella per il numero di celle connesse in serie al suo interno. La tensione della cella è considerata in funzione della densità di corrente [ $A/cm^2$ ], quindi la corrente totale di esercizio può essere ricavata dalla superficie utile della cella [6].

Infatti nell'effettuazione dell'analisi di sensibilità si ha che il modello continua a rimanere valido anche modificando il numero delle celle, la dimensione della cella e il numero di stack connessi in parallelo.

Nell'analisi di sensibilità inoltre si ha che il modello a parità di superficie utile della cella perde la sua validità quando si aggiungono troppe celle, connesse in serie, allo stack. Infatti per una cella di  $50\text{ cm}^2$  il modello perde validità quando si raggiunge un numero di celle connesse in serie all'interno dello stack è di 18, 10 per una cella di  $100\text{ cm}^2$ , 6 per una cella di  $150\text{ cm}^2$ .

# CONCLUSIONI

In linea con gli obiettivi del Laboratorio di Microreti di Generazione e Accumulo di Ravenna, è stato sviluppato un modello di calcolo in grado di simulare il comportamento di un elettrolizzatore di tipo PEM, un sistema in grado di produrre idrogeno tramite elettrolisi dell'acqua, grazie ad una membrana polimerica a scambio ionico.

Lo scopo principale del modello è quello di determinare i parametri necessari per eseguire un'analisi black box su un generico elettrolizzatore, per poi valutarne i pregi e difetti rispetto ad altre metodologie di accumulo.

In quest'ottica è stata fornita una panoramica generale sulle diverse tipologie di sistemi di accumulo attualmente esistenti, con una descrizione maggiormente dettagliata di quei sistemi che saranno oggetto di studio presso il laboratorio di Microreti di generazione ed accumulo di Ravenna. Inoltre viene fatta anche una descrizione dettagliata dei sistemi di produzione dell'energia elettrica da fonti rinnovabili non programmabili attualmente esistenti, poiché essi rappresentano gli impianti che maggiormente usano sistemi di accumulo di energia.

Il comportamento di un generico elettrolizzatore è stato modellato mediante una serie di relazioni matematiche e fisiche, alcune delle quali ricavate tramite un'analisi dettagliata della fisica del processo di elettrolisi, altre ricavate matematicamente e fisicamente sulla base delle prove sperimentali e dei dati presenti nella bibliografia.

Le relazioni matematiche determinate per ricavare il modello partono dalle caratteristiche dell'elettrolizzatore considerato come riferimento (pressione e temperatura di esercizio, dimensione delle celle, numero di celle, potenza elettrica).

Queste relazioni ci permettono di realizzare un modello in grado di determinare l'efficienza elettrica e l'efficienza della produzione di idrogeno per un generico elettrolizzatore in funzione della potenza elettrica (dato sempre fornito dalle schede tecniche degli elettrolizzatori di tipo PEM presenti sul mercato).

Il modello risulta quindi validato anche per elettrolizzatori con una potenza elettrica più elevata ipotizzando che tali macchine possiedono più di uno stack di celle, connessi in parallelo tra loro.

Tuttavia il modello, basandosi su un'analisi di tipo black box presenta alcune limitazioni sull'accuratezza del risultato poiché per gli elettrolizzatori di tipo PEM presenti sul mercato non sono disponibili dati precisi sulla dimensione delle celle, numero di celle, temperatura e pressione di esercizio, tipologia della membrana, che non permettono un'analisi più approfondita del sistema. Inoltre dall'analisi di sensibilità fatta sul modello e dalle ipotesi fatte da Garcia-Valverde [6] si ha che l'efficienza dell'elettrolizzatore dipende in particolare modo dalla dimensione della cella e dalle caratteristiche della membrana utilizzata.

Alla luce di queste considerazioni il modello risulta quindi validato e in grado di essere applicato facilmente a tutte le tipologie di elettrolizzatori, ed applicabile come supporto nella scelta della tipologia e del dimensionamento di un elettrolizzatore.

# BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Carmo, D.L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, A comprehensive review on PEM water electrolysis; *International Journal of Hydrogen Energy*; 38 (2013); 4901-4934.
- [2] Ø. Ulleberg, Modeling of advanced alkaline electrolyzer: a system simulation approach; *International Journal of Hydrogen Energy*; 28 (2003); 21-33.
- [3] H. Chen, T. N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li, Y. Ding, Progress in electrical energy storage system: A critical review; *Progress in Natural Science*; 19 (2009); 291-312.
- [4] H. Ibrahima, A. Ilincaa, J. Perronb, Energy storage system – Characteristic and Comparisons; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 12 (2008); 1221-1250.
- [5] A. Roy, S. Watson, D. Infield, Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolyzers; *International Journal of Hydrogen Energy*; 31 (2006); 1964-1979.
- [6] R. Garcia-Valverde, N. Espinosa, A. Urbina, Simple PEM water electrolyser model and experimental validation; *International Journal of Hydrogen Energy*; 37 (2012); 1927-1938.
- [7] T.M.J. Mahlia, T.J. Saktisahdan, A. Jannifar, M.H. Hasan, H.S.C. Matseelar, A review of available methods and development on energy storage; technology update; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 33 (2014); 532-545.
- [8] A. M. Omer, Green energies and the environment; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 12 (2008); 1789-1821.
- [9] S. Passananti, S. Ponente, C. Sbriziolo, *Principi di Chimica*; Ed. Tramontana.
- [10] G. Negri di Montenegro, M. Bianchi, A. Peretto, *Sistemi energetici e loro componenti (considerazioni teoriche e valutazioni numeriche)*; Pitagora Editrice Bologna.
- [11] B. Zakeri, S. Syri, Electrical energy storage systems: A comparative life cycle cost analysis; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 42 (2015); 569-596.

- [12] M.S. Hossain, N.A. Madloul, N.A. Rahim, J. Selvaraj, A.K. Pandey, A.F. Khan, Role of smart grid in renewable energy: An overview; Renewable and Sustainable Energy Reviews; 60 (2016); 1168-1184.
- [13] A. Alai, Creazione e validazione di un modello per lo sfruttamento dell'idrogeno come vettore di accumulo dell'energia elettrica; Tesi di Laurea in Sistemi energetici LM, Università di Bologna.
- [14] M. Falchetta, Fonti rinnovabili e rete elettrica in Italia – considerazioni di base e scenari di evoluzione delle fonti rinnovabili elettriche in Italia; RT/2014/8/ENEA.
- [15] U. Besi Ventrella, G. Celentano, G. Messina, L. Morici, Studio di sistemi di accumulo avanzato basati su magneti superconduttori; Report RdS/2013/257; ENEA.
- [16] E. Tironi, L. Piegari, V. Musolino, S. Grillo, Studio di sistemi avanzati di accumulo di energia quali supercondensatori e sistemi di accumulo misti (batterie + supercondensatori); Report RdS/2011/34.
- [17] M. Conte, G. Graditi, M.G. Ippolito, E. Riva Sanseverino, E. Telaretti, G. Zizzo, Analisi e definizioni di strategie di gestione e controllo di sistemi di accumulo elettrico per applicazioni in reti di distribuzione attive automatizzate. Report 1 – Analisi dello stato dell'arte; Report RdS/2011/303; ENEA.
- [18] M. Ronchetti, Celle a Combustibile. Stato di sviluppo e prospettive della tecnologia; Gennaio 2008; ENEA.
- [19] C. Paoletti, A. Pozio, P.P. Prosini, Studio preliminare su sistemi redox a flusso; Report RdS/2013/252; ENEA.
- [20] M. Brocco, E. Calò, A. Lucci, M. Pasquali, Analisi costi e benefici sull'introduzione di sistemi di accumulo ad idrogeno e Flow Battery nella rete elettrica italiana; Report RdS/2013/255; ENEA.
- [21] Sito Acta S.p.A. <http://www.actaspa.com/products/el-1000/>
- [22] Sito McPhy Energy <http://www.mcphy.com/en/products/electrolyzers/>
- [23] Sito Hydrogenics per elettrolizzatori alcalini  
<http://www.hydrogenics.com/hydrogen-products-solutions/industrial-hydrogen-generators-by-electrolysis/indoor-installation/hystat-trade-10>
- [24] Sito Hydrogenics per elettrolizzatori PEM  
<http://www.hydrogenics.com/hydrogen-products-solutions/industrial-hydrogen-generators-by-electrolysis/indoor-installation/hylyzer-1-or-2>

- [25] Sito Proton OnSite <http://protononsite.com/products/hydrogen-generator/>
- [26] Sito Genport Power Solution <http://www.genport.it/products/generation-hydrogen/genh2/>
- [27] Sito HGenerators <http://www.hgenerators.com/>
- [28] F. Marangio, M. Santarelli, M. Cali, Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production; International Journal of Hydrogen Energy; 34 (2009); 1143-1158;
- [29] F.P. Vivoli, S. Castello, F. De Lia, G. Graditi, A. Scognamiglio, L. Zingarelli, R. Schioppo, P. Signoretti, E. Spinelli, Progettare e installare un impianto fotovoltaico; ENEA 2008; ISBN 88-8286-159-7.
- [30] A. Fontanella, T. Crescenzi, F. Di Mario, F. Fabrizi, D. Mazzei, Solare termodinamico; Quaderno ENEA; Luglio 2011.
- [31] R. Garcia-Valverde, C. Miguel, R. Martinez-Bejar, A. Urbina, Optimized photovoltaic generator-water electrolyser coupling through a controlled DC-DC converter; International Journal of Hydrogen Energy; 33 (2008); 5352-5362.
- [32] S. Siracusano, V. Baglio, N. Briguglio, G. Brunaccini, A. Di Blasi, A. Stassi, R. Ornelas, E. Trifoni, V. Antonucci, A.S. Aricò; An electrochemical study of a PEM stack for water electrolysis; International Journal of Hydrogen Energy; 37 (2012); 1939-1946.
- [33] M. Meratizaman, S. Monadizadeh, M. Amidpour; Simulation, economic and enviromental evaluations of green solar parking (refueling station) for fuel cell vehicle; International Journal of Hydrogen Energy; 39 (2014); 2359-2373.
- [34] G. L. Kyriakopoulos, G. Arabatzis, Electrical energy storage systems in electricity generation: Energy policies, innovative technologies, and regulatory regimes; Renewable and Sustainable Energy Reviews; 56 (2016); 1044-1067.
- [35] H. Gorgun, Dynamic modelling of a proton exchange membrane (PEM) electrolyzer; International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006); 29-38.
- [36] R.L. LeRoy, C.T. Bowen, D.J. LeRoy; The thermodynamics of aqueous water electrolysis; Journal of the Electrochemical Society; 9 (1980); 1954-1962.
- [37] C. Dixon, S. Reynolds, D. Rodley, Micro/small wind turbine power control for electrolysis applications; Renewable Energy; 86 (2016); 182-192.

- [38] O. Atlam, M. Kolhe, Equivalent electrical model for a proton exchange membrane (PEM) electrolyser; *Energy Conversion and Management*; 52 (2011); 2952-2957.
- [39] T. Fanelli, A. Ortis, S. Saglia, F. Testa, Idee per lo sviluppo sostenibile – La riforma del mercato elettrica; ENEA.
- [40] A. M. Omer, Energy, environment and sustainable development; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 12 (2008); 2265-2300.
- [41] [https://it.wikipedia.org/wiki/Energia\\_eolica](https://it.wikipedia.org/wiki/Energia_eolica)